



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV ALKALICKÉHO AKTIVÁTORU NA IMOBILIZACI
KOVŮ V ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSCE**

THE INFLUENCE OF ALKALI ACTIVATOR ON IMMOBILIZATION OF METALS IN ALKALI ACTIVATED
BLAST FURNACE SLAG

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Emília Bystrianska

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1332/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Emília Bystrianska**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv alkalického aktivátoru na imobilizaci kovů v alkalicky aktivované strusce

Zadání diplomové práce:

literární rešerše
výběr vhodných koncentrací alkalických aktivátorů
příprava matric pro imobilizaci
vyluhovací testy
charakterizace vyluhovacího mechanismu

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Emília Bystrianska
student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V této práci byl zkoumán vliv alkalického aktivátoru na imobilizaci olova a mědi v alkalicky aktivované vysokopecní strusce. Bylo použito celkem pět aktivátorů, a to sodné vodní sklo, draselné vodní sklo, hydroxid sodný, hydroxid draselný a uhličitan sodný. Schopnost imobilizace Pb^{2+} a Cu^{2+} v matricích byla zjištěna na základě vyluhovacích testů podle ČSN EN 12457-4, přičemž koncentrace kovů ve výluzích byly stanoveny pomocí ICP-OES. Pro lepší pochopení způsobu imobilizace byly vybrané vzorky podrobeny analytickým metodám (FTIR, XRD, SEM, XPS). Bylo zjištěno, že míra imobilizace 1 hm.% Pb^{2+} a Cu^{2+} v AAS je velmi vysoká nezávisle na použitém typu alkalického aktivátoru.

ABSTRACT

In this work the influence of alkaline activator on immobilization of lead and copper in alkali-activated blast furnace slag was investigated. A total of five activators were used; sodium water glass, potassium water glass, sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium carbonate. The leaching test according to ČSN EN 12457-4 was used to evaluate the level of immobilization of heavy metals, the leached solutions were analyzed by ICP-OES. For a better understanding of immobilization, the selected samples were characterized by analytical methods (FTIR, XRD, SEM, XPS). It was found that the degree of immobilization Pb^{2+} and Cu^{2+} in AAS was very high, regardless of the type of alkaline activator used.

Klíčové slova

alkalicky aktivovaná struska, alkalické aktivátory, olovo, měď, imobilizace

Key words

alkali-activated slag, alkaline activators, lead, copper, immobilization

BYSTRIANSKA, Emília. *Vliv alkalického aktivátoru na imobilizaci kovů v alkalicky aktivované strusce*. Brno, 2019. 73 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113345>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Koplík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Emília Bystrianska

Poděkování

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Koplíkovi, PhD. za jeho pomoc, ochotu, čas a připomínky.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Alkalicky aktivované materiály.....	8
2.2	Granulovaná vysokopecní struska.....	10
2.3	Struktura alkalicky aktivované strusky.....	11
2.4	Alkalické aktivátory pro vysokopecní strusku	13
2.4.1	Hydroxidy.....	15
2.4.2	Vodní sklo	16
2.4.3	Uhličitan sodný	16
2.5	Těžké kovy	17
2.5.1	Měď	17
2.5.2	Olovo	18
2.6	Stabilizace/solidifikace	18
2.6.1	Imobilizace kovů v alkalicky aktivovaných pojivech na bázi metakaolínu a vysokoteplotního popílku	19
2.6.2	Imobilizace kovů v alkalicky aktivované strusce.....	19
2.6.3	Imobilizace průmyslových odpadů v alkalicky aktivovaných materiálech.....	21
3	Experimentální část.....	23
3.1	Použité chemikálie a suroviny	23
3.2	Příprava matric a značení vzorků	23
3.3	Měření mechanických vlastností	23
3.4	Vyluhovací charakteristiky.....	23
3.5	Použité instrumentální metody	24
3.5.1	ICP-OES.....	24
3.5.2	XRD	24
3.5.3	SEM.....	25
3.5.4	FTIR	25
3.5.5	XPS/ESCA	26
3.6	Analýza vysokopecní strusky	26
4	Diskuze.....	28
4.1	Vliv koncentrace různých typů alkalických aktivátorů na mechanické vlastnosti AAS	28
4.2	Vliv přídavku 1 hm.% Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované různými typy alkalických aktivátorů.....	31
4.3	Vliv přídavku 1 hm.% Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů	34
4.4	Vyluhování Pb^{2+} z vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů.....	37

4.5	Vyluhování Cu^{2+} z vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů	39
4.6	XRD analýza matric s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}	41
4.7	FTIR analýza matric s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}	41
4.8	SEM analýza matric s přidavkem Pb^{2+}	42
4.9	SEM analýza matric s přidavkem Cu^{2+}	49
4.10	XPS analýza vzorků s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}	56
5	Závěr.....	58
6	Seznam zdrojů	60
7	Seznam skratek a symbolů	68
8	Přílohy	69
	70

1 ÚVOD

V průmyslové společnosti je vznik odpadů její nedělitelnou součástí. V zájmu lidstva je velice důležité snažit se co nejvíce zabránit vzniku odpadu, zpracovávat již vzniknutý odpad a pokud je to možné, tak co nejvíce recyklovat. Nebezpečný odpad, který se již nedá dále využít, neboť by byla jeho recyklace velice neefektivní, bývá uložen na speciálních skládkách.

Před trvalým uložením na skládku musí být nebezpečný odpad dostatečně stabilizován, aby se zabránilo kontaminaci životního prostředí. Ke stabilizaci nebezpečného odpadu dochází pomocí různých ověřených solidifikačně-stabilizačních technologií, mezi které patří cementace, bitumenace a vitrifikace.

Nebezpečný odpad s obsahem těžkých kovů nebo radioaktivních prvků je častokrát stabilizován technologií cementace. Cementace spočívá ve smíchání odpadu s pojivem, přičemž vznikne pevný produkt, který je odolný vůči působení vnějších vlivů. Odpad je ve výsledném materiálu fyzikálně i chemicky stabilizován, čímž se zabraňuje úniku odpadu do životního prostředí. Mezi nejčastěji využívané pojivové materiály patří portlandský cement, struskoportlandské cementy, pucolány. Tato technologie se jeví celkem efektivně, avšak jejím hlavním nedostatkem je navýšení objemu odpadu.

Výroba portlandského cementu je velice energeticky náročný proces, při kterém se navíc produkuje značné množství CO_2 . Na jednu tunu vyrobeného portlandského cementu připadá přibližně jedna tuna oxidu uhličitého. I přestože je výroba PC energeticky náročná a ekologický dopad je nezanedbatelný, je PC velice důležitým a roky ověřeným materiálem.

Alternativním pojivem k portlandskému cementu jsou alkalicky aktivované materiály (AAM). Jedná se o materiály, které jsou vyrobeny z druhotných surovin (granulovaná vysokopecní struska, fluidní a vysokoteplotní popílek). Pro hydrataci potřebují kromě vody i vysoce alkalické prostředí, které je vytvořeno aktivátorem (hydroxid sodný, vodní sklo a jiné).

Vlastnostmi se docela podobají portlandskému cementu a v některých směrech vykazují dokonce lepší vlastnosti (lepší odolnost vůči agresivním prostředím, vůči zvýšeným teplotám). Jejich nevýhodami jsou tvorba výkvětů na povrchu, smrštění materiálu a nejednotné vlastnosti vzhledem k rozdílnému původu vysokopecní strusky a typu aktivátoru.

Z doposud provedených výzkumů a studií se zdá, že AAM jsou v solidifikaci a stabilizaci nebezpečného odpadu účinnější než PC a mohly by ho tak v tomto směru alespoň částečně nahradit. Tato práce se proto bude snažit přispět k výzkumu inhibice nebezpečného odpadu v AAM a bude zaměřená především na použití různých typu alkalických aktivátorů a jejich vliv na imobilizaci těžkých kovů v alkalicky aktivované vysokopecní strusce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

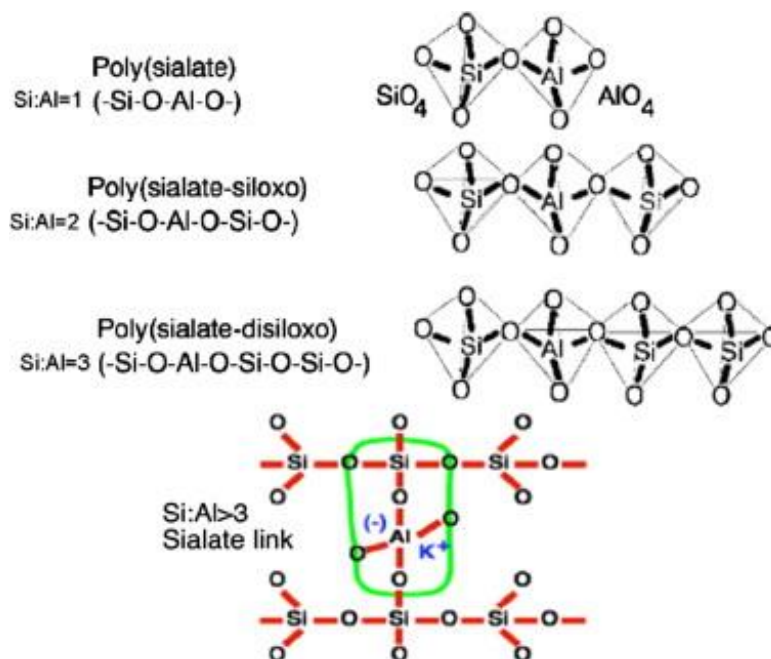
2.1 Alkalicky aktivované materiály

V první polovině 20. století se začali vědci zabývat pojivem, které mělo podobné vlastnosti jako portlandský cement (PC), avšak jeho hlavní složka byla tvořena ze sekundárních surovin. Jednalo se o alkalicky aktivované materiály (AAM).

Významný vědecký podíl na rozvoji alkalicky aktivovaných materiálů si připsal Purdon (Belgie), který v roce 1940 provedl rozsáhlý výzkum o aktivaci různých vysokopecních strusek pomocí NaOH. Ve své práci poukazoval na citlivost aktivace při rozdílných podmínkách a při jiném množství použité záměsové vody. Dále považoval za značný problém manipulaci se žíravými roztoky hydroxidů při jiném než laboratorním použití [1].

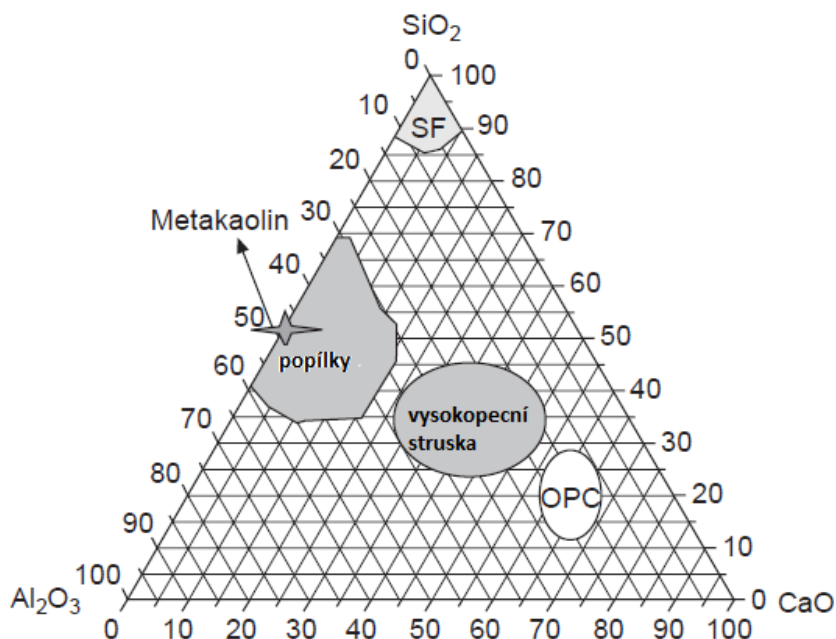
V bývalém Sovětském svazu se věnoval rozvoji alternativních materiálů Glukhovskij. V roce 1957 jako první připravil pojivový materiál reakcí odpadního alkalického roztoku s hlinitokřemičitanem s nízkým obsahem vápníku nebo bez vápníku (jíl). Tato pojiva nazval „soil cements“ díky jejich podobnosti s přírodním kamenem. Dále se věnoval aktivaci metalurgických strusek uhličitanem alkalického kovu, identifikoval hlavní hydratační produkt (C-S-H gel) a všiml si, že při hydrataci hlinitokřemičitanů vznikají v pojivu zeolitické struktury. V roce 1959 vydal knihu s názvem „Gruntosilikáty“ [2][3].

Dále se výzkumu AAM věnoval Davidovids (Francie) a v roce 1978 si patentoval alkalicky aktivovaný metakaolin, přičemž toto pojivo pojmenoval „geopolymer“. Základní strukturní jednotku v geopolymerech nazval „polysialát“ a byla odvozená z hlinitokřemičitanového oxidu spolu s dalšími strukturními jednotkami, které jsou vyobrazeny na Obr. 1. Sialátové jednotky tvoří síť z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$, přičemž sdílejí navzájem kyslík a negativní náboj je vyvážen nejčastěji kationtem alkalického kovu (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , H_3O^+), který je dodáván aktivátorem [4][5].



Obr. 1: Strukturní jednotky geopolymerních materiálů [6]

V současnosti jsou nejčastěji používané materiály pro alkalickou aktivaci vysokopecní a ocelářské strusky, vysokoteplotní a fluidní popílky a metakaolíny. Jejich přibližné chemické složení se dá vyjádřit pomocí ternárního diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Obr. 2). Podle obsahu CaO se AAM rozdělují na materiály s nízkým obsahem CaO (elektrárenské popílky,



Obr. 2: Vyjádření složení materiálů vhodných pro alkalickou aktivaci v ternárním diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]

metakaolin), kde je hlavním hydratačním produktem N-(A)-S-H gel, a vysokým obsahem CaO (vysokopecní struska), které mají jako hlavní hydratační produkt C-(A)-S-H gel.

Metakaolin je pucolánový materiál vytvořený kalcinací kaolinitického jílu při teplotách 650–850 °C. Strukturně je tvořen střídajícími se vrstvami křemičitanů a hlinitanů, ve kterých má křemík koordinační číslo 4 a hliník 4, 5 a 6. Tvoří ho hlavně oxidy SiO_2 (40–70 %) a Al_2O_3 (20–35 %) s nízkým obsahem Fe_2O_3 a TiO_2 (<1 %). Jeho použitelnost pro alkalickou aktivaci silně závisí na velikosti částic, čistotě a krystalinitě výchozího kaolinitu [5][6].

Fluidní popílky vznikají při fluidním spalování paliva v uhelných elektrárnách. Spalování probíhá při 850 °C. Do spalovacího procesu se přímo přidává také mletý vápenec, který slouží k odsíření spalin. Díky přídavku vápence mají fluidní popílky vyšší obsah aktivního CaO a vyšší obsah SO_3 . Mezi hlavní krystalické fáze patří anhydrid, portlandit, sádrovec, kalcit a křemen. Kvůli relativně vysokému obsahu aktivního Ca tvrdnou fluidní popílky i při smíchání s vodou.

Vysokoteplotní popílky na rozdíl od fluidních zpravidla nevykazují hydraulickou aktivitu ale pucolánovou. Vznikají spalováním uhlí v práškovém ohništi při 1200–1700 °C. Vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde přítomný CaO v málo reaktivní formě a může vykazovat zpožděnou hydrataci. Morfologie vysokoteplotního popílku je charakterizována dutými kuličkami (cenosféry), ve kterých se mohou nacházet další kuličky. Vysokoteplotní popílek se skládá převážně ze sklovité fáze (amorfni SiO_2) a menším podílem krystalických fází, jako je křemen, mullit a magnetit [7].

Ve všeobecnosti mají AAM častější výskyt výkvětů, které jsou způsobené reakcí iontů alkalických kovů se vzdušným CO_2 . Taktéž AAM mají obvykle větší smrštění oproti PC, které může vést až ke tvorbě mikrotrhlinek (pozorováno hlavně u vysokopecní strusky aktivované vodním sklem) [3].

Pro získání požadovaných vlastností se běžně používají různé přísady do PC, které však většinou nefungují v alkalicky aktivovaných materiálech, protože se v tomto systému chovají velmi odlišně. Při použití lignosulfátových superplastifikátorů dochází ke kompetitivní absorpci mezi negativně nabitým alkalickým aktivátorem a negativně nabitými skupinami superplastifikátoru. Nežádoucí absorpci může zabránit oddělené dávkování superplastifikátoru a aktivátoru. Palacios a Puertas zkoumali působení superplastifikátorů na AAS (polykarboxylový, melaminový, naftalenový a vinylový kopolymer). Zjistili, že s přítomností superplastifikátorů dochází jenom k minimálnímu snížení vodního součinitele a k žádnému nárůstu pevnosti v tlaku. Jedině při použití naftalenového superplastifikátoru a strusky aktivované NaOH dosáhli snížení w/b a došlo ke zvýšení pevnosti pojiva. Tyto výsledky jsou dány tím, že většina typů superplastifikátorů pod vlivem vysokého pH podstupuje strukturní změny, díky kterým nejsou schopny vykonávat svojí funkci [8].

2.2 Granulovaná vysokopecní struska

Granulovaná vysokopecní struska je latentně hydraulické pojivo. Vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa. Je tvořena převážně ze silikátů, aluminosilikátů a kalcium-aluminosilikátů. Rovněž jako surové železo se i struska čas od času odpichuje z vysoké pece a následně chladí. Podle typu a rychlosti chlazení můžeme získat strusky s odlišnými vlastnostmi (krystalické vs. amorfni, vzduchem chlazená vysokopecní struska, granulovaná struska, pelety, napěněná vysokopecní struska). Rychlé ochlazení vysokopecní strusky nastává ihned po odpichu z vysoké pece většinou vypuštěním do velké chladicí nádrže napuštěné vodou, kde dochází k rozdělení na malé částice. Nebo může být také chlazená vysokotlakovými vodními tryskami. Při pomalém chlazení se žhavá struska vyleje do připravené jámy, kde se ponechá volně chladit na vzduchu.

Granulovaná vysokopecní struska vzniká rychlým chlazením vodou pod teplotu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se zabránilo krystalizaci merwinitu (C_3MS_2) a mellilitu ($\text{C}_2\text{AS}+\text{C}_2\text{MS}_2$; tuhý roztok gehlenitu a akemanitu), protože reaktivita strusky také závisí na obsahu skelné fáze. Rychlým chlazením získáváme vysoce amorfni granule o velikosti $<5\text{ mm}$ s obsahem amorfni fáze $>90\%$. Tento produkt se následně velmi jemně mele, aby se zvýšila počáteční reaktivita strusky [9].

Chemické složení se odvíjí v závislosti na použitých surovinách v procesu výroby železa. Vyšší obsah CaO má za následek nárůst bazicity strusky a také nárůst pevností pojivového materiálu.

Zastoupení oxidů ve vysokopecní strusce je přibližně následovné:

Tab. 1: Složení granulované vysokopecní strusky [7]

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S ²⁻	alkálie	MnO ₂	TiO ₂
30–50 %	27–40 %	5–33 %	1 %	<1 %	<3 %	1–3 %	<2 %	<3 %

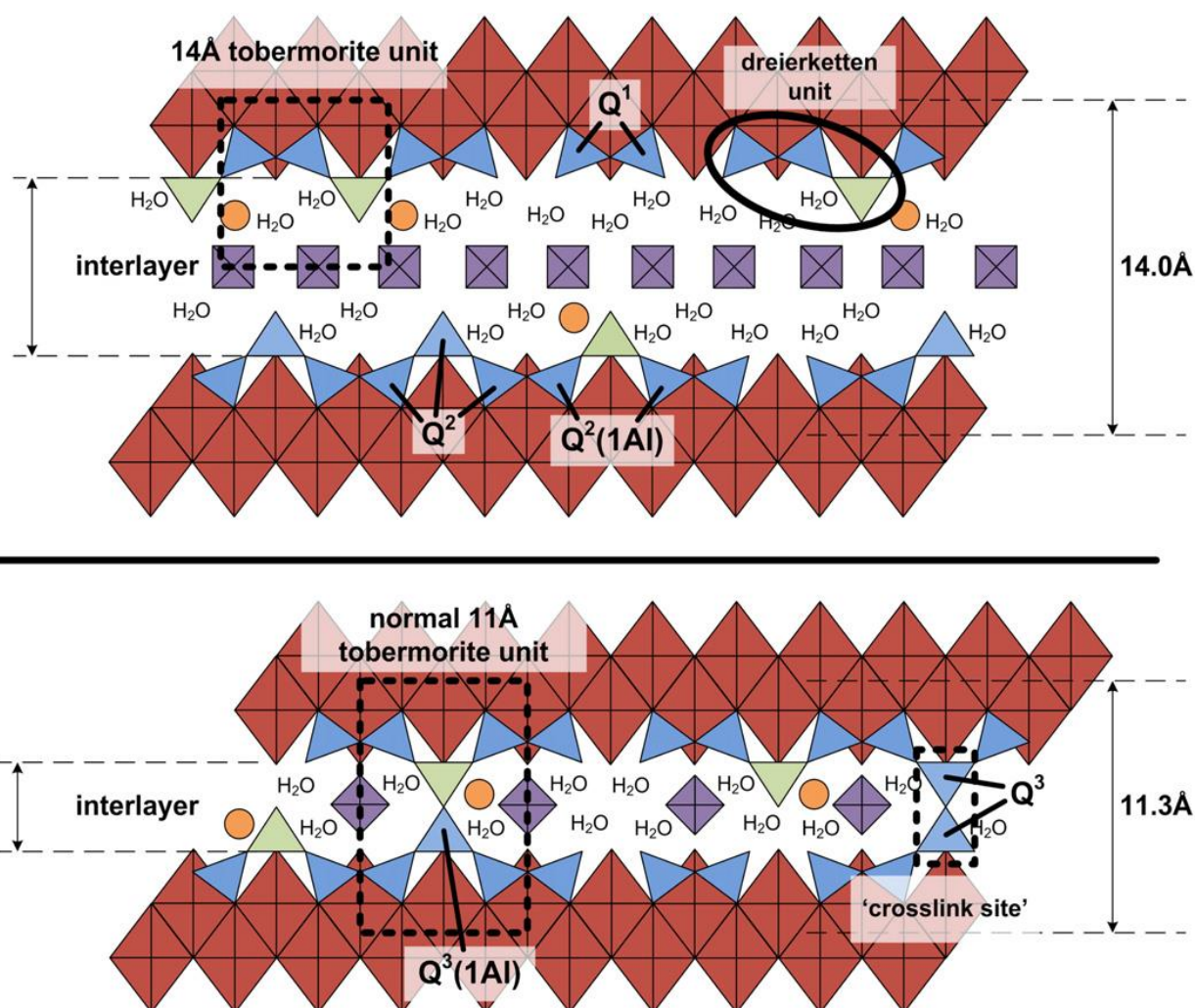
2.3 Struktura alkalicky aktivované strusky

Aktivace vysokopecní granulované strusky je vysoce heterogenní proces, jehož prvním krokem je rozpuštění amorfních částic strusky při vysokém pH. Narušují se vazby Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si. Vazby Ca-O a Mg-O jsou výrazně slabší oproti ostatním vazbám, proto se na začátku reakce uvolňuje více vápenatých a hořečnatých iontů a zrna strusky jsou obklopena vrstvičkou bohatou na křemík a hliník. Vznikají první strukturní jednotky Si(OH)^{4-} a Al(OH)^{4-} , které pak dále reagují s OH^- ionty přítomnými v roztoku za vzniku více složitějších prekurzorů. S postupujícím rozpouštěním skelné fáze roste koncentrace prekurzorů až do nasycení roztoku, kdy pak postupně začíná klesat hodnota pH. S klesajícím pH dochází k srážení C-S-H gelu ve volném prostoru mezi částicemi strusky. Složení strusky, typ a koncentrace aktivátoru mají významný vliv na mechanismus a produkty hydratace a mikrostrukturu alkalicky aktivované strusky [10][11][12].

Mezi další faktory ovlivňující hydrataci strusky patří teplota, pH alkalického roztoku, aniont dodávaný alkalickým aktivátorem. Vyšší teplota urychluje tvorbu mikrostruktury a vývoj mechanických pevností, ale nemá vliv na hydratační produkty, které zůstávají stejné jako při laboratorní teplotě. Zvyšování vodního součinitele má významnější účinek na hydrataci AAS než u PC, protože dochází k ředění aktivátoru [13].

Hlavním hydratačním produktem, který se vytváří během alkalické aktivace vysokopecní strusky je málo krystalický hydrát křemičitanu vápenatého (C-S-H gel), velmi podobný gelu vytvářejícímu se reakcí portlandského cementu s vodou, a také substituovaný C-A-S-H gel. Tento gel je tvořený řetězci tetraedrů se dreierkettovou strukturou, kde je každý řetězec tvořen z $3n-1$ tetraedrů. C-S-H gel vznikající aktivací strusky má menší Ca/Si poměr (kolem 0,7–1,2) než gel nacházející se v portlandském cementu ($\text{Ca/Si} = 1,5\text{--}2,0$) a strukturou se podobá tobermoritu (1,1 nm a 1,4 nm tobermorit). V 1,4 nm tobermoritu (Obr. 3) jsou vrstvy propojeny interlaminárními atomy Ca tvořící iontové SiO-Ca-OSi vazby. Vrstvy 1,1 nm tobermoritu jsou propojeny kovalentní vazbou Si-O-Si [15].

Mnohdy je ve struktuře AAS přítomný krystalický kalcit CaCO_3 . Vedlejší hydratační produkty se liší podle toho, jaké byly použité vstupní suroviny a alkalický aktivátor.



Obr. 3: Struktura CASH gelu vyjádřená pomocí tobermoritu [16]

Při aktivaci vysokopecní strusky s NaOH vzniká C-A-S-H gel s vyšším Ca/Si poměrem a uspořádanější strukturou než při aktivaci pomocí vodního skla, protože NaOH nedodává do systému další SiO₂ navíc, který by tento poměr snižoval. C-A-S-H gel vykazuje podobnou strukturu jako má 14 Å tobermorit. Mezivrstevní oblast je bohatá na Ca a obsahuje také hydratační vodu. Kation Na⁺ vyvažuje negativní náboj, který vzniká substitucí Al³⁺ za Si⁴⁺ v C-S-H gelu. Struktura je ale málo zesíťovaná, tetraedry jsou většinou uspořádány v Q² jednotkách, což zvyšuje linearitu řetězce a snižuje mechanické vlastnosti matrice. Ostatní minoritní složky, které se nacházejí v pastách aktivovaných pomocí NaOH, jsou C₄AH₁₃, C₂ASH₈ a AFm fáze (pevný roztok C₄AH₁₃ a monosulfátu)[17]. Pomocí XRD a TEM Fernández-Jiménez a kol. sledovali mikrostrukturu a mineralogické složení AAS aktivovanou různými aktivátory.

V případě AAS aktivované pomocí NaOH, byla detekována i malá množství hydrotalcitu (Mg₆Al₂CO₃(OH)₆·4H₂O), protože při aktivaci pomocí NaOH je pH roztoku mnohem vyšší, a to má za následek lepší rozpustnost struskových zrn a tím i jiný vývoj mikrostruktury [18]. Také je pravděpodobnější, že ve struktuře zůstanou nezreagované Na⁺ ionty, které pak reagují s atmosférickým CO₂ za vzniku Na₂CO₃·nH₂O [19].

V případě vodního skla vzniká vysoko kondenzovaná struktura aniontů s křemíkem v Q^2 a Q^3 pozicích. Tato zesíťovaná struktura je zodpovědná za navýšení mechanických pevností. Mezi sekundární produkty alkalické aktivace patří C_4AH_{13} a strätlingit C_2ASH_8 .

Při aktivaci s Na_2CO_3 je křemík v Q^3 pozici, ale s nejnižším počtem lineárních Q^2 jednotek. V tomto případě jsou pevnosti vyšší než při NaOH, ale nižší než při aktivaci vodním sklem. Jako minoritní produkt se vyskytuje uhličitán gaylussit $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ [22].

Je pravděpodobné, že někdy ionty Na^+ substituují Ca^{2+} ionty v C-A-S-H gelu za tvorby C-(N)-A-S-H gelu. Tato struktura byla pozorována ve vysokopecní strusce aktivované jak vodním sklem, tak pomocí NaOH. Zeolitické struktury (gissmondine a garronite) jsou přítomny ve struskách s vysokým obsahem Al_2O_3 a nízkým obsahem MgO (<5%) [9].

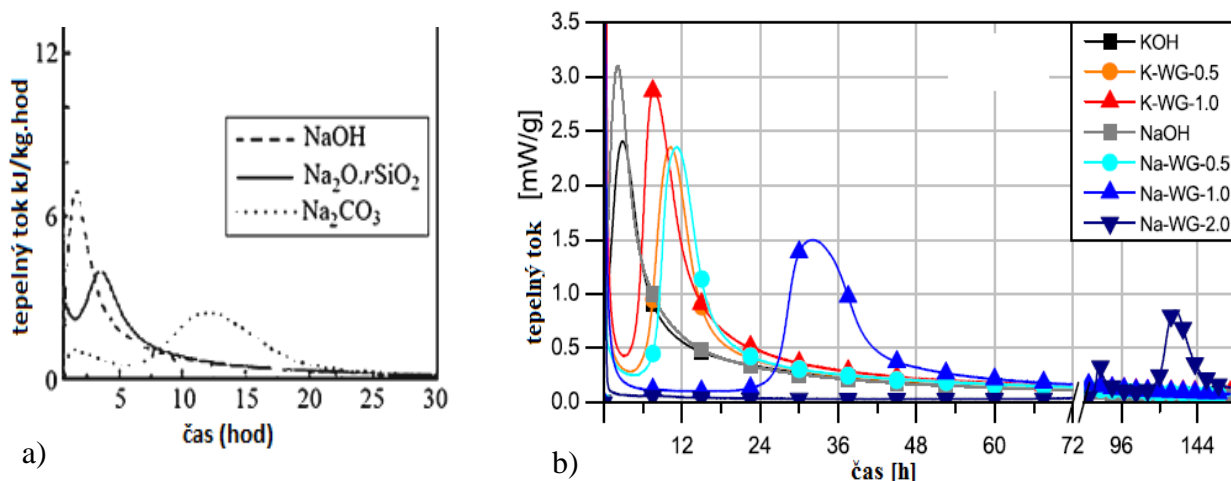
2.4 Alkalické aktivátory pro vysokopecní strusku

Vysokopecní granulovaná struska s vodou nereaguje téměř vůbec nebo jen velmi omezeně. Nejdůležitější role alkalického aktivátoru je proto urychlit reakci tak, aby se uskutečnila v rozumném časovém rozpětí. Urychlení reakce je nejlépe dosaženo pomocí nárůstu pH. Nejvyšších hodnot pH při alkalické aktivaci dosahují křemičitany a hydroxidy, zatímco uhličitany a sírany vytvářejí mírnější alkalické podmínky.

Podle Glukhovského lze rozdělit alkalické aktivátory do šesti skupin (M – kationt alkalického kovu) [9]:

- a. hydroxidy, MOH
- b. soli slabých kyselin, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- c. silikáty, $M_2O \cdot n SiO_3$
- d. alumináty, $M_2O \cdot n Al_2O_3$
- e. aluminosilikáty, $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$
- f. soli silných kyselin, M_2SO_4

Každý z aktivátorů má svá pozitiva i negativa. Mezi nejčastěji používané aktivátory patří sodné vodní sklo, hydroxid sodný, uhličitán sodný a síran sodný. Rychlost reakce, hydratační produkty, mechanické vlastnosti jsou ovlivněny také kationtem (Na^+ , K^+) a aniontem (OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) aktivátoru.



Obr. 4: Porovnání uvolňovaného tepla v závislosti na použitém aktivátoru [20][21]

Rozdíl mezi alkalickými aktivátory je dobře pozorovatelný pomocí isothermické kalorimetrie, kdy lze vidět změny v uvolňování hydratačního tepla. V počátečních stádiích reakčního procesu (prvních 24–48 h) se kinetika reakce sodného vodného skla, hydroxidu a uhličitanu sodného značně liší (viz. Obr. 4a). Při použití NaOH jako aktivátoru pozorujeme ihned po smíchání se struskou vysoký hydratační pík, který ale hned prudce klesá, a v dalším průběhu hydratace se už žádný hydratační pík neobjevuje. Systémy aktivované NaOH tedy vykazují krátkou indukční periodu a relativně rychle dochází k tuhnutí směsi [11][20].

Při aktivaci vodním sklem pozorujeme více rozšířený hydratační pík, který poukazuje na to, že hydratace trvá delší dobu a tím pádem mají hydratační produkty dostatek času na to, aby difundovaly relativně rovnoměrně do prostoru mezi struskovými zrny. Výsledkem je pak nižší pórovitost a mnohem vyšší pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace. Při alkalické aktivaci vodním sklem ovlivňuje množství uvolněného tepla také křemičitý modul (Obr. 4b). Při vyšším křemičitém modulu ($M_s = 2$) dochází k zpomalení hydratace.

Uhličitan sodný nám po smíchání s vysokopecní struskou uvolňuje malé množství tepla (pravděpodobně srážení Ca^{2+} a CO_3^{2-}) a samotná hydratace nastává až po několika hodinách. Matrice aktivované uhličitanem sodným se proto často dají odformovat až po 2–3 dnech [19].

Aktivace vysokopecní strusky pomocí NaOH nebo Na_2CO_3 obecně vede k nižším hodnotám celkového uvolněného tepla během prvních 24 hod reakce v porovnání s vodním sklem.

Na průběh hydratace má vliv i kation dodávaný aktivátorem (nejčastěji Na^+ a K^+). Z práce Tänzer a kol. je možné pozorovat rozdíl mezi kationy Na^+ a K^+ , kde byly jako aktivátory použity hydroxidy a vodní skla s rozdílnými křemičitými moduly. (Obr. 4). Největší rozdíl v rychlosti hydratace vykazují sodné a draselné vodní sklo s $M_s=1,0$, kdy hydratace směsi aktivované sodným vodným sklem byla zpomalena [21].

V Tab. 2 je provedena rešerše mechanických vlastností alkalicky aktivované strusky z různých odborných článků a od různých autorů, přičemž jsou tu porovnány dva aktivátory: uhličitan sodný a hydroxid sodný. Je velice zajímavé, že z výsledků od různých autorů a za trochu odlišných podmínek, dosahují pevnosti v tlaku strusky aktivované hydroxidem sodným velmi podobných hodnot.

Tab. 2: Literární rešerše pevností alkalický aktivovaných materiálů

Na ₂ CO ₃		
Složení	Pevnost v tlaku	Autor
Jemnost strusky: 410 m ² /kg w/b = 0,4 Na ₂ O = 8 hm. %	9 MPa (4 d) 31 MPa (7 d) 38 MPa (28 d) 44 MPa (56 d)	Bernal a kol. [22]
Jemnost strusky: 425 m ² /kg w/b = 0,35 Na ₂ O = 3,5 hm. % Kamenivo:písek = 65:35	55 MPa (28 d)	Kovtun a kol. [23]
Jemnost strusky: 425 m ² /kg Struska:písek:voda = 1:2,75:0,5 Na ₂ O = 4/6/8 hm. %	4 % Na ₂ O (7/28 d) = 16,8/24,7 MPa 6 % Na ₂ O (7/28 d) = 21,7/27,6 MPa 8 % Na ₂ O (7/28 d) = 24,7/35,7 MPa	Atiş a kol. [24]
Jemnost strusky: 450 m ² /kg w/b = 0,51 Na ₂ O = 3/4 hm. %	3 % Na ₂ O (3/7/28 d) = 26/38/42 MPa 4 % Na ₂ O (3/7/28 d) = 40/40/48 MPa	Fernández- Jiménez a kol. [25]
NaOH		
Složení	Pevnost v tlaku	Autor
Jemnost strusky: 425 m ² /kg Struska:písek:voda = 1:2,75:0,5 Na ₂ O = 4/6/8 hm. %	4 % Na ₂ O (7/28 d) = 19,7/23,9 MPa 6 % Na ₂ O (7/28 d) = 22,7/26,2 MPa 8 % Na ₂ O (7/28 d) = 22,1/29,2 MPa	Atiş a kol. [24]
Jemnost strusky: 450 m ² /kg w/b = 0,51 Na ₂ O = 3/4 hm. %	3 % Na ₂ O (3/7/28 d) = 22/19/20 MPa 4 % Na ₂ O (3/7/28 d) = 18/19/30 MPa	Fernández- Jiménez a kol. [25]
Jemnost strusky: 410 m ² /kg w/b = 0,44 Na ₂ O = 4/6/8 hm. %	4 % Na ₂ O (2/7/28 d) = 8,2/14,3/21,3 MPa 6 % Na ₂ O (2/7/28 d) = 11,6/17,8/18,5 MPa 8 % Na ₂ O (2/7/28 d) = 21,3/24,6/25,3 MPa	Aydin a kol. [26]

2.4.1 Hydroxidy

Mezi nejčastěji používané hydroxidy pro alkalickou aktivaci patří hydroxid sodný a draselný. Ostatní alkalické hydroxidy (LiOH, RbOH a CsOH) nejsou velmi používané, protože při aplikaci ve větším měřítku jsou mnohem dražší a méně dostupné. Použití LiOH jako aktivátoru také omezuje jeho rozpustnost ve vodě, která je velice nízká oproti ostatním hydroxidům: 12,8 g/100 ml (20 °C). Rozpustnost NaOH ve vodě při 20 °C je 109 g/100 ml a KOH 112 g/100 ml [27][28][29].

Hydroxid sodný se vyrábí (paralelně s Cl₂) elektrolytickým rozkladem roztoku chloridu sodného. Aby se zabránilo reakci vznikajících produktů, je anodový a katodový prostor oddělený ionexovou membránou, která umožňuje přestup pouze kationtům H₃O⁺ a Na⁺. Podobným způsobem se připravuje i KOH – elektrolýzou roztoku KCl [30].

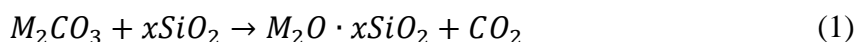
Nevýhodou alkalických hydroxidů je jejich vysoce korozivní povaha a také uvolňování velkého množství tepla při rozpouštění. Naopak viskozita i vysoce koncentrovaného roztoku

hydroxidu není až tak vysoká jako u vodního skla. Při alkalické aktivaci se nejčastěji používají roztoky hydroxidů, aby se zabránilo nedostatečnému rozpouštění NaOH a uvolňování velkého množství rozpouštěcího tepla.

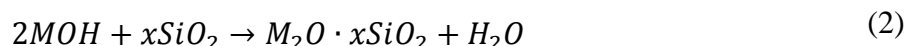
2.4.2 Vodní sklo

Pod pojmem vodní sklo rozumíme vodní roztok křemičitanu alkalického kovu s obecným vzorcem M_2SiO_3 . Jeho složení bývá nejčastěji vyjadřováno pomocí křemičitého modulu M_s , tedy poměru SiO_2/M_2O . Obvyklé hodnoty křemičitého modulu se pohybují v rozpětí 1,60–3,85. Viskozita vodného skla je značně vyšší oproti jiným aktivátorům, avšak i tak patří k nejpoužívanějším alkalickým aktivátorům.

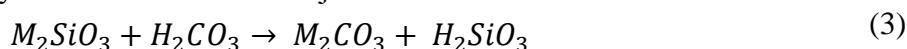
Vodní sklo se nejčastěji vyrábí tavením sklářských písků (70–75 % SiO_2) ve vanové peci při 1400–1600 °C za pomoci tavidel (soda nebo potaš). Po roztavení se sklovina prudce zchladí, přičemž dojde k rozpraskání na malé kousky. K rozpouštění tohoto materiálu dochází v autoklávu za přídavku vody a příslušného hydroxidu, kterým se upravuje křemičitý modul.



Další možností přípravy vodního skla je přímo hydrotermální reakcí čistého křemičitého písku s příslušným hydroxidem alkalického kovu v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku.



Na vzduchu dochází k vytvrzování vodního skla podle reakce za vzniku křemičitého gelu. Vedlejším produktem vytvrzování vodného skla je uhličitán alkalického kovu.

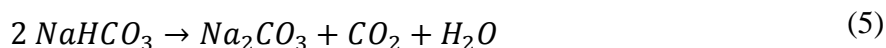


Draselné vodní sklo o stejném křemičitém modulu vykazuje podstatně nižší viskozitu než sodné vodní sklo [31][32].

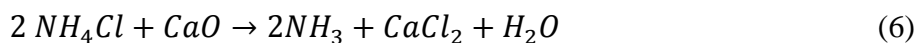
2.4.3 Uhličitán sodný

Uhličitán sodný Na_2CO_3 je sodná sůl kyseliny uhličitě. Ve vodě se snadno rozpouští (30,7 g/100 g H_2O při 25 °C) za uvolňování značného hydratačního tepla. Vodný roztok je silně zásaditý a při obsahu 5 hm. % (25 °C) má pH 11,58 [33].

Uhličitán sodný se vyrábí Solvayovým procesem, který objevil belgický chemik Ernest Solvay v roce 1861. Do téměř nasyceného roztoku chloridu sodného se nejprve zavádí amoniak a poté oxid uhličitý. Vzniká málo rozpustný hydrogenuhličitán sodný, který se odfiltruje a zahřátím se převede na kalcinovanou sodu.



Oxid uhličitý vzniklý kalcinací se zavádí zpět do výroby, amoniak se regeneruje z chloridu amonného pomocí $Ca(OH)_2$ a jako vedlejší produkt vzniká chlorid vápenatý (využívá se jako posypová sůl) [34].



Velmi častým jevem při aktivaci pomocí uhličitánu sodného je prodloužená doba tuhnutí, kdy k tvrdnutí dochází až po 2–3 dnech. Právě proto nepatří mezi velmi oblíbené aktivátory.

Alkalická aktivace uhličitanem sodným má i své výhody. Matrice dosahují po 28 dnech vyšší pevnosti, než při použití NaOH a tyto pevnosti jsou srovnatelné s PC. K rozpouštění prekursorů a srážení C-S-H gelu potřebujeme mít pH roztoku větší než 9,5. Díky tomu, že Na_2CO_3 vykazuje nižší pH než NaOH (>14), matrice jsou lépe mechanicky odolné. Kromě toho, na začátku aktivace bude koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku nízká díky přítomnosti CO_3^{2-} v počátečních fázích reakce, což taktéž omezuje tvorbu C-S-H gelu.

Také byla snaha urychlit počáteční reakci Na_2CO_3 buď zvýšením koncentrace aktivátoru, mícháním s NaOH nebo vodním sklem, přidáním reaktivních příměsí jako je například MgO nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$. S přidavkem urychlujících složek se může dosáhnout urychlení počátečních reakcí, ale za cenu vedlejších efektů [35].

AAM jsou známy tím, že dochází k smrštění, avšak při aktivaci Na_2CO_3 je smrštění podobné nebo nižší než u PC.

2.5 Těžké kovy

Mezi těžké kovy patří jakýkoliv kov nebo polokov, který představuje hrozbu pro životní prostředí. Mají schopnost se akumulovat v lidském organismu. Termín těžký kov vznikl kvůli škodlivým účinkům kadmia, rtuti a olova, přičemž jejich společným znakem byla vyšší hustota, než je hustota železa. Dnes se už však tento termín používá i pro ostatní podobně toxické kovy a polokovy bez ohledu na jejich hustotu. Jako těžké kovy se nejčastěji uvádějí následující prvky: chrom, kobalt, nikl, měď, zinek, arsen, selen, stříbro, antimon, rtuť, thalium a olovo. Některé těžké kovy (Cu, Zn) mohou být prospěšné a nezbytné pro fungování lidského organismu, ale ve větším množství poškozuji játra. Obecně lze říct, že dlouhodobé vystavování lidského organismu těžkým kovům může poškozovat nervovou soustavu a také se mohou projevit karcinogenní účinky [36].

2.5.1 Měď

Měď je biogenní prvek a jeho nedostatek se projevuje anémií, která je výsledkem ztráty schopnosti absorbovat Fe^{2+} z potravy.

V párách při sváření a při větších koncentracích je toxická. Vyvolává horečku, nauzeu, poškozuje játra a ledviny. Hromadí se především v játrech a kostní dřeni. Přebytku mědi je u zdravých osob možné dosáhnout jen při požití více než 250 mg současně, kdy působí i jako inhibitor enzymů.

V sloučeninách se vyskytuje nejčastěji v oxidačním stavu I, II. Sloučeniny mědnaté jsou nejběžnější a patří zde například [37][38]:

- Hydroxid mědnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - modrá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě. Připravuje se srážením rozpustných mědnatých solí v rozpuštěném alkalickém hydroxidu.
- Uhličitan mědnatý CuCO_3 – není znám v čistém stavu ale jenom ve své zásadité podobě. Ve vodě je nerozpustný. Zásadité uhličitany mědnaté se vyrábí srážením roztoků mědnatých solí alkalickými uhličitany, přičemž se vždy určitá část rozpadá na hydroxid mědnatý.

2.5.2 Olovo

Olovo je měkký, těžký a toxický kov, který se vyskytuje v mocenství II a IV. Za normálních atmosférických podmínek je stálé a odolné. Rozpouští jej kyselina dusičná a v kyselině sírové se pasivuje. Velmi dobře pohlcuje rentgenové záření a slouží také k odstínění tohoto záření. Slitiny s cínem, antimonem a stříbrem se používají k pájení kovových předmětů.

Olovo je známe svým nepříznivým vlivem na lidský organizmus. Toxicita olova je zvláště nebezpečná pro děti ve vývoji. Trvalá expozice dětského organismu i nízkým dávkám olova může způsobit zpomalení duševního vývoje. Po vstupu do organismu se kumuluje především v kostech a jeho vyloučení je velmi obtížné. Typickými příznaky otravy olovem jsou anémie, zácpa, nechuť k jídlu, křeče, poškození mozku a poruchy centrálního nervového systému.

Elementární olovo se v přírodě vyskytuje jen velice vzácně. Izotopy olova jsou konečným produktem radioaktivních rozpadů uranu a thoria. Mezi nejběžnější minerály patří olovená ruda (sulfid olovnatý PbS) [39].

2.6 Stabilizace/solidifikace

Solidifikace/stabilizace (S/S) je známa jako jedna z nejpoužívanějších technologií pro zpracování a likvidaci nebezpečných odpadů. Při smíchání odpadu s pojivem dochází k změně fyzikálních nebo chemických vlastností odpadu, a díky tomu se snižuje vyluhovatelnost kontaminantu. Výsledný pevný produkt pak může být bezpečně uložen na skládku bez rizika sekundární kontaminace životního prostředí.

Při S/S nastává chemická fixace odpadu s pojivem, fyzikální adsorpce na povrchu produktů pojiva a fyzikální zapouzdření odpadního materiálu do struktury. Technologie se používá k likvidaci slabě radioaktivního odpadu, nebezpečného a smíšeného odpadu nebo také pro sanaci kontaminovaných lokalit [40].

V České republice se používají tři základní druhy technologií S/S (cementace, bitumenace a vitrifikace), které lze použít při zpracování odpadu. Cementace je založená na fixaci odpadu do silikátové matrice a je vhodná pro anorganické odpady (popílek ze spalovacích procesů, odvodněné kaly z čistíren). Nejčastěji se pro cementaci využívají hydraulická cementová a vápenná pojiva, popílký a bentonity. Provádí se za normální teploty s použitím běžných typů zařízení.

Bitumenace se především používá pro zneškodňování kapalných radioaktivních odpadů, které vznikají při provozu jaderné elektrárny. Po odpaření vody z odpadu se do roztaveného bitumenu zafixuje suchý zbytek. Výhodou bitumenace je objemová redukce výsledného materiálu a nižší vyluhovatelnost než při použití cementace. Do bitumenu lze fixovat anorganické i organické odpady, pokud jsou schopné odolávat teplotě roztaveného bitumenu. Při vitrifikaci se nebezpečný a radioaktivní odpad zataví do skla, čímž se zabrání jeho šíření do životního prostředí. Vzniklý produkt je velice odolný vůči působení vody a výrazně se snižuje objem odpadu [42] [42].

Po vhodné provedené stabilizaci odpadu lze uložit nebezpečný odpad na skládku určenou pro ostatní odpad. Uložení solidifikovaného odpadu na skládku pro ostatní odpad zahrnuje vyhláška 294/2005 Sb., přičemž po uložení na skládku nesmí odpad reagovat s ostatními odpady a jeho vodní výluh nepřekročí limitní hodnoty výluhové třídy IIa (Tab. 3). Vodní výluh

se provádí podle ČSN EN 12457-4 v destilované vodě. Mezi další často používané vyluhovací testy patří americká norma TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure), podle které vyluh probíhá v roztoku ledové kyseliny octové s $\text{pH} = 2,88$, přičemž tato norma se snaží simulovat působení kyselých dešťů. Čínská norma HJ/T299-2007 také používá k vyluhu okyselenou destilovanou vodu ($\text{pH} = 3,2$), přičemž na okyselení se používá směs kyselin H_2SO_4 a HNO_3 v poměru 2:1 [43].

Tab. 3: Limitní hodnoty pro třídu vyluhovatelnosti IIa – ostatní odpad [43]

Ukazatel	Limitní hodnota
pH	≥ 6
Pb	5 mg/l
Cu	10 mg/l

2.6.1 Imobilizace kovů v alkalicky aktivovaných pojivech na bázi metakaolínu a vysokoteplotního popílku

Alkalicky aktivované materiály na bázi metakaolínu a vysokoteplotního popílku jsou díky své zeolitické struktuře využívány pro stabilizaci nebezpečného odpadu. Dále tyto materiály vykazují nízkou propustnost, odolnost vůči kyselinám a chloridům. Mají trojdimenzionální síť, do které mohou být těžké kovy „zachycené“ anebo mohou vyrovnávat záporný náboj na hliníku.

V mnoha odborných člancích byla prokázána schopnost stabilizovat odpadní látky ve struktuře AAM na bázi metakaolínu a vysokoteplotního popílku. Efektivně imobilizují Pb^{2+} a Cd^{2+} , přičemž olovo se vysráží jako nerozpustný Pb_3SiO_5 . Problém nastává při stabilizaci Cr^{6+} , který se ze struktury snadno louhuje, díky tvorbě vysoce rozpustného $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, který také negativně ovlivňuje alkalickou aktivaci vysokoteplotního popílku [44].

Zhang a kol. zkoumali stabilizaci Pb^{2+} a Cu^{2+} v pojivu na bázi vysokoteplotního popílku (metakaolin : popílek = 7 : 3), přičemž těžké kovy byly přidávány v množství 0,1–0,3 hm. %. Přídavek 0,1 hm.% Pb/Cu neměl výrazný vliv na pevnosti v tlaku, avšak s vyšším přídavkem (0,3 hm. %) poklesla pevnost v tlaku matric dopovaných mědí o více než polovinu oproti referenční matici a u matric dopovaných olovem zhruba o třetinu. Ačkoli byl zaznamenán pokles mechanických vlastností, byla účinnost imobilizace u všech vzorků vyšší než 90 %, přičemž olovo vykazovalo lepší účinnost imobilizace než měď [45].

V alkalicky aktivovaném vysokoteplotním popílku byly také úspěšně stabilizované ionty Mn^{2+} a Cr^{3+} . S vyšší dávkou odpadního kovu (3 hm. %) dochází k výraznému poklesu pevnosti v tlaku, což je způsobeno pravděpodobně tím, že ionty těžkých kovů a jejich hydroxylové komplexy, které se tvoří během aktivace, snižují zásaditost směsi a zvyšují její viskozitu. Snížení zásaditosti a zvýšení viskozity brání rozpouštění Si a Al z popílku. Zároveň také mohou hydroxylové komplexy těžkých kovů reagovat s tvořícími se křemičitanovými a hlinitanovými tetraedry, což brání růstu křemičité a hlinité sítě [46].

2.6.2 Imobilizace kovů v alkalicky aktivované strusce

Účinnost imobilizace těžkých kovů úzce souvisí s mikrostrukturou vytvrzené pasty, zejména s distribucí velikosti pórů a celkovou pórovitostí. Kapilární póry o velikosti >100 nm rozhodují

o propustnosti/permeabilitě matrice. AAS materiály vykazují nižší celkovou pórovitost s nižší střední velikostí pórů než PC, a proto je potlačena migrace roztoku do matrice.

Kromě mikrostruktury hraje důležitou roli i pH pasty. Vysoké hodnoty pH (>12) past zaručují precipitaci těžkých kovů ve formě hydroxidů s velmi nízkou rozpustností. Hodnota pH ve směsi PC je dána rozpustností $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pohybuje se kolem 12,6. Ve směsích AAS je hodnota pH dána alkalickým aktivátorem a dosahuje hodnot 12,0–13,7 [9].

Těžké kovy (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Cr^{6+}) s obsahem až do 2 % se dají dobře stabilizovat v AAS nezávisle na použitém typu aktivátoru. Vliv těchto iontů na AAS zkoumal Deja, přičemž jako aktivátory pro strusku použil sodné vodní sklo a uhličitán sodný. Po třech dnech zrání vložil matrice do destilované vody a v průběhu času měřil koncentrace jednotlivých těžkých kovů až po dobu jednoho roku. Stupeň imobilizace pro Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} byl velmi vysoký (až do 99,9 %) při Cr^{6+} byl stupeň imobilizace už o něco nižší (98,8 %). Také zjistil, že množství vyluhovaných těžkých kovů z matric aktivovaných vodním sklem bylo o něco málo vyšší než při aktivaci Na_2CO_3 i navzdory vyššímu pevnostem v tlaku. Vyšší hodnoty vyluhovaných kovů v maticích aktivovaných vodním sklem byly dány přítomností mikrotrhlinek, které zvyšovaly propustnost matrice [47].

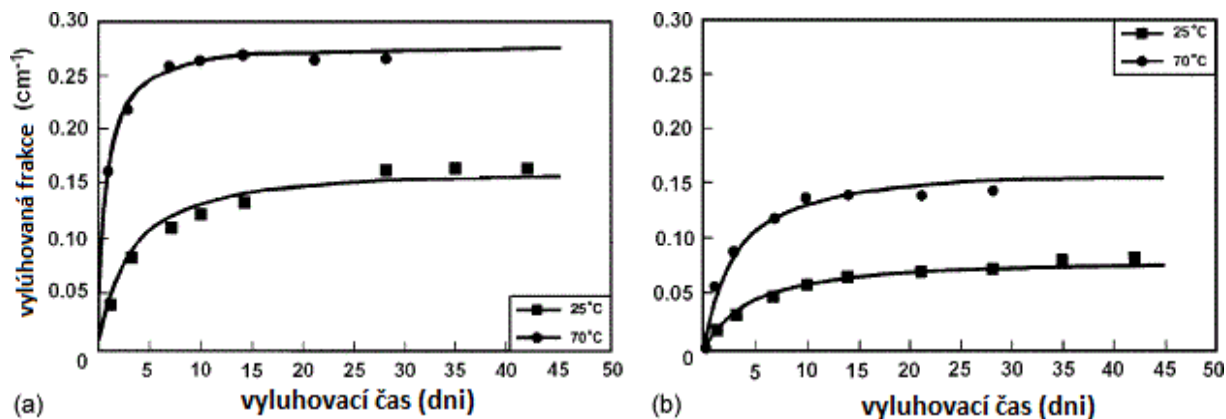
Qian a kol. zjistili, že nízké koncentrace Hg^{2+} (0,1 a 0,5 %) iontů nemají téměř žádný efekt na mechanické vlastnosti a stupeň hydratace AAS a matrice splňují vyluhovací limit podle standardu TCLP (200 $\mu\text{g/l}$). Při použití 2 % Hg^{2+} iontů došlo k výraznému zpomalení počáteční hydratace a redukci počátečních pevností v tlaku, avšak po 28 dnech vykazovaly matrice bez rtuti a s přídavkem 2 % Hg^{2+} téměř stejné hodnoty pevností. Dále sledoval vyluhovatelnost zinku a jeho vliv na mechanické pevnosti a zjistil, že při přídavku 2 % Zn^{2+} nejsou pevnosti v tlaku ani po 28 dnech vysoké (jak to bylo u Hg^{2+}) a jejich hodnota je jenom 13% oproti referenční matici. Kromě nízkých pevností v tlaku matrice s přídavkem 2 % Zn^{2+} nesplňovaly ani TCLP limit pro zinek (5 mg/l). Při přídavku 2 % Zn^{2+} byla detekovaná fáze $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a při 2 % Hg^{2+} se tvořil HgO [48].

Při stabilizaci šestimocného chromu dochází v AAS k jeho částečné redukci na trojmocný chrom, který je méně toxický a jeho ionty jsou méně pohyblivé. K této redukci dochází pomocí síry (S^{2-}), která se nachází ve vysokopecní strusce. Z práce Zhanga lze potvrdit, že NaOH aktivovaná struska dokáže účinně stabilizovat Cr^{6+} až do 1,5 % a splňuje TCLP limit. Neredukovaný chrom se chemicky váže jako CrO_4^{2-} a neovlivňuje strukturu C-S-H gelu, takže nesubstituuje křemík. Dále bylo v této práci potvrzeno, že imobilizace Cr^{6+} je závislá na pH. Při $\text{pH} < 8$ docházelo k oxidaci Cr^{3+} na Cr^{6+} a tím se i zvyšovalo celkové množství vyluhovaného chromu [50].

Přídavek 1 hm. % solí PbSO_4 a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,68 hm. % Pb^{2+} a 0,21 hm. % Ni^{2+}) do vysokopecní strusky aktivované sodným vodním sklem, nevykazoval výrazný negativní vliv na mechanické vlastnosti výsledného materiálu a test vyluhovatelnosti (24 hod destilovaná voda) prokázal vysoký stupeň imobilizace (>99 %) obou prvků [49].

Největší problém při stabilizaci radioaktivního odpadu vykazuje cesium. Několik laboratorních studií potvrdilo, že vyluhovatelnost cesia z AAS je nižší než z PC. Například Shi a kol. se věnovali loužení Cs^+ z portlandského cementu a alkalicky aktivované strusky.

Do jednotlivých past přidali 0,5 % CsNO_3 . Louhování probíhalo (po 28 dnech zrání matric) staticky v deionizované vodě při laboratorní a zvýšené teplotě (25 °C a 70 °C). Při stejných teplotách vykazovaly matrice z PC vyšší vyluhovací frakce, než matrice z AAS viz Obr. 5. Se zvýšením teploty na 70 °C docházelo ke zvýšení vyluhovatelnosti Cs^+ , avšak třeba podotknout, že množství vyluhovaného Cs^+ z PC při 25 °C je vyšší než z AAS při 70 °C [51].



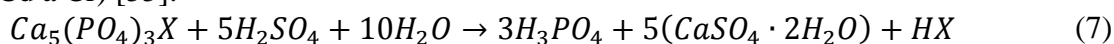
Obr. 5: Vyluhování cesia z: a) portlandského cementu; b) z alkalicky aktivované strusky [51]

Schopnosti imobilizace 0,5 hm. % Cs^+ (CsCl) a Sr^{2+} ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) v AAS maticích se věnovali i Guangren a kol., přičemž také sledovali vliv přidavku metakaolinu na adsorpci radionuklidů. Zjistili, že přidavkem metakaolinu do AAS matrice se výrazně zlepšila selektivní adsorpce Sr a Cs, díky přítomnosti zeolitických fází. Retence Cs^+ a Sr^{2+} v AAS je ovlivněná poměrem hlavních oxidů nacházejících se ve strusce. Do laboratorně připravené Ca-Si-Al strusky (s různými stechiometrickými poměry oxidů) byly efektivně imobilizované radionuklidy cesia a stroncia s vysokým stupněm imobilizace: Cs^+ (97,6 %) a Sr^{2+} (99,9 %). Schopnost imobilizace Cs^+ narůstala se snižujícími se poměry Si/Al a Ca/(Si + Al). Imobilizace Sr^{2+} je vyšší při nižším Ca/(Si + Al) poměru a nezávislá na Si/Al poměru. Vliv těchto iontů zkoumal i Vandevenne a kol. a kalorimetricky zjistili, že Cs^+ nemá výrazný vliv na počáteční kinetiku reakce, zatím co Sr^{2+} ihned po smíchání tvoří $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a tím se spotřebovává část OH iontů, potřebných na rozpouštění strusky. Snížení OH iontů pak mělo vliv na nižší hodnoty pevnosti v tlaku a ionty Sr^{2+} působily jako retardér tuhnutí [52][53][54].

2.6.3 Imobilizace průmyslových odpadů v alkalicky aktivovaných materiálech

Alkalicky aktivované materiály jsou schopné imobilizovat i komplexní odpady, které vznikají buď při těžbě různých surovin, nebo v chemickém průmyslu.

Fosfosádra (FS) vzniká jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny fosforečné z fosfátové horniny (apatitu). Tvoří ji převážně $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ale obsahuje také fluoridy a těžké kovy (Cd a Cr) [55].



kde x = OH, F, Cl, Br.

V závislosti na hornině obsahuje přirozeně se vyskytující radioizotopy uranu a thoria, dále rádia a radonu. Když jsou hodnoty radioaktivních prvků velmi nízké, může se fosfosádra

používat například ve stavebnictví nebo úpravě půdy, avšak většina fosfosádry je uložena na skládce [56].

Gijbels a kol. úspěšně stabilizovali radioaktivní prvky (^{226}Ra a ^{222}Rn) pocházející z rozpadu ^{238}U , které se nachází ve fosfosádrě. Smíchali granulovanou vysokopecní strusku s fosfosádrrou v poměru 9:1 a jako alkalický aktivátor použili sodné vodní sklo, přičemž vznikl materiál s nízkou propustností pro plyny a kapaliny. Zjistili, že ^{226}Ra je chemicky stabilizován v struktuře C-S-H gelu a vzácný plyn ^{222}Rn je v matrici fyzikálně zapouzdřen a tím je bráněno jeho úniku z matrice [57].

Další průmyslový odpad, který byl stabilizován v AAM je odpad z keramického průmyslu. Jedná se převážně o barviva a pigmenty s obsahem těžkých kovů, které jsou často v kapalné formě. Ponzoni a kol. stabilizovali kapalný odpad z barvení keramických obkladů do geopolymerní (metakaolinové) matrice. Kapalný keramický odpad obsahoval vysoké množství chromu a dále také chloridů a sulfátů. Odpad před stabilizací nebyl nijak upraven, a i přesto byl úspěšně stabilizován [58].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a suroviny

- Vysokopecní struska – Kotouč Štramberk
- Sodné vodní sklo: 16,63 hm. % Na_2O , 31,62 hm. % SiO_2 , křemičitý modul $M = 1,96$
- Draselné vodní sklo: 26,1 hm. % K_2O , 27,79 hm. % SiO_2 , křemičitý modul $M = 1,67$
- Demineralizovaná voda
- NaOH - p.a.
- KOH - p.a.
- Na_2CO_3 - p.a.
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – p.a.
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – p.a.

3.2 Příprava matric a značení vzorků

Všechny typy matric byly připravené stejným způsobem. Pasty byly míchané v normované laboratorní míchačce MI-CM5AX od firmy Beton Systém na základě normy ČSN EN 196-1. Vodní součinitel byl pro všechny pasty 0,38. Na přípravu matric s přídavkem 1 hm. % Pb^{2+} byl použit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a pro přípravu matric s přídavkem 1 hm. % Cu^{2+} to byl $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Směs vysokopecní strusky, aktivátoru a demineralizované vody byla míchaná po dobu 3 min a následně ní byly naplněny ocelové formy. Obsah směsi ve formách byl zhutněn na vibračním stole po dobu 10 s. Prvních 24 hod (nebo podle potřeby) byly matrice uloženy v igelitových sáčcích, aby se zabránilo nadměrnému úniku vody. Poté byly matrice odformovány a uloženy v nádobě pro vlhké uložení při laboratorní teplotě.

Pro lepší přehled byly jednotlivé vzorky značeny následovně:

2N_Pb

Číslo vyjadřuje koncentraci aktivátoru (% M_2O , $M = \text{N}, \text{K}$). Písmeno za číslem značí typ aktivátoru: N – sodné vodní sklo, K – draselné vodní sklo, NH – 50% roztok NaOH , KH – 50% roztok KOH a NC – uhličitán sodný. Za podtržítkem „_“ je uvedené, jaký kov byl do matrice přidán (Pb, Cu nebo bez přídavku kovu).

3.3 Měření mechanických vlastností

Pevnosti byly měřeny v lisu Desttest 3310 od firmy Beton System. Pevnost v tahu za ohybu se měřila v lisu BS-10 o maximální ohybové síle 10 kN a pevnost v tlaku v lisu BS-300 s maximální tlakovou silou 300 kN.

3.4 Vyluhovací charakteristiky

Výluhy z matric byly uskutečněny po 28 dnech zrání, přičemž byly na výluh použity vždy tři trámečky od každého vzorku. Výluh byl prováděn podle lehce upravené české normy ČSN EN 12457-4:2002. Matrice o rozměrech $20 \times 20 \times 100$ mm byla zvážena a umístěná do láhve z PET. Dále se přidala demineralizovaná voda tak, aby byl poměr kapalné a pevné fáze $L/S = 10/1$. Následně byla láhev uzavřena a umístěná do třepačky, která se plynule otáčela způsobem

„hlava-pata“ s rychlostí 10 otáček za minutu při laboratorní teplotě. Celková doba výluhu byla $24 \text{ h} \pm 0,05 \text{ h}$.

Po ukončení třepání byla provedená filtrace skrz membránový filtr o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$. Koncentrace kovů v jednotlivých výluzích byly stanoveny pomocí metody ICP-OES.

3.5 Použité instrumentální metody

V této kapitole jsou popsány analytické metody, které byly použity k objasnění imobilizace těžkých kovů ve struktuře alkalicky aktivované strusky.

3.5.1 ICP-OES

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) slouží ke stanovení obsahu stopových koncentrací prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky v periodické tabulce, které lze převést do roztoku.

Princip metody spočívá ve zmlžení vzorku na aerosol, který je unášen proudem argonu do hořáku. V hořáku je za pomoci vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma. Působením vysokoteplotního plazmového výboje zde dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci a následné excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Při následném přechodu do nižších energetických hladin, vyzáří elektrony charakteristické záření, které monochromátor rozdělí podle vlnových délek. V detektoru je pak záření převedeno na elektrický signál [59].

Tab. 4: Parametry použitého přístroje

příkon RF generátoru	1350 W
pracovní plyn	argon
průtok plazmového plynu	$13 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
průtok pomocného plynu	$0,1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
průtok zmlžovacího plynu	$0,85 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
pozorování plazmy	radiálně
zmlžovač	Typ Meinhard
tlak na zmlžovači	3 barr

3.5.2 XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD) se používá k identifikaci krystalických fází materiálu. Rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření, a proto při průchodu monochromatického rentgenového záření látkou dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Směr a intenzita difraktujících paprsků závisí na vnitřní struktuře vzorků. Ve vzorcích s pravidelnou strukturou dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření k vzniku difrakčních maxim. Poloha, intenzita a tvar difrakčních maxim závisí na druhu atomu. Celý tento děj se řídí podle Braggova zákona:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n odpovídá řádu difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky [60].

V této práci byly XRD analýzy provedené na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. Měření probíhalo za následujících podmínek: materiál anody – Cu; K-Alpha1 [Å] 1,5406; K-Alpha2 [Å] 1,5444; skenovací osa – Gonio; rozsah skenu [2θ] 4,999 – 90,005; velikost kroku [2θ] – 0,01313; čas skenu jednoho kroku [s] – 95,880.

3.5.3 SEM

Rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscope, SEM) využívá k zobrazení pohyblivý svazek elektronů. Na vzorek je zaměřen úzký paprsek elektronů, který putuje po vzorku a interaguje s ním. Zdrojem elektronů je wolframové žhavené vlákno, přičemž jsou elektrony urychlené směrem k vzorku urychlovacím napětím (do 25 kV). Při interakci svazku elektronů s povrchem vzorku dochází k několika jevům: vzniku sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, charakteristického rentgenového záření, Augerových elektronů. Tyto jevy jsou pomocí příslušných detektorů přeměněny na elektrický signál.

K zobrazení povrchu se využívají sekundární elektrony. Vzhledem k nízkým energiím sekundárních elektronů se z vyvýšenin na povrchu vzorku dostane do detektoru více sekundárních elektronů a výsledkem je vyšší intenzita signálu (světlejší místo na obrazovce) a z prohlubenin je tomu naopak. Tímto je získán topografický kontrast. Produkce zpětně odražených elektronů (BSE) závisí na středním atomovém čísle vzorku, a proto se jako světlé oblasti na obrazovce budou jevit místa tvořená těžšími prvky. K prvkové analýze se využívají zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony, charakteristické rentgenové záření a katodoluminiscence.

Analýza byla provedená na přístroji ZEISS EVO LS 10 s EDS detektorem od firmy Carl Zeiss. Urychlovací napětí bylo 15 kV, pracovní vzdálenost 12 mm. Před analýzou byly vzorky pozlacený [61].

3.5.4 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací se využívá k identifikaci a strukturní charakterizaci především organických ale také i anorganických látek. Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází k absorpci, která vyvolá změnu rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu. Absorbovat se může jenom záření, jehož energie odpovídá příslušným rotačním a vibračním přechodům. Tyto jsou u různých skupin atomů odlišné.

Velmi rychlé a pohodlné je měření pomocí techniky úplného zeslabeného odrazu (ATR – Attenuated Total Reflection). ATR je založeno na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Měřený vzorek musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem (nejčastěji ZnSe) kvůli dostatečnému průniku záření ve formě evanescentní vlny do vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém záření zeslabena [62].

Vzorky s obsahem Pb^{2+} se měřily v lisované tabletě. Jemný prášek velmi čistého a vysušeného KBr v nadbytku (1 g) se smíchal s jemně pomletým vzorkem (0,01 g). Po smíchání v achátové misce se odebralo ze směsi 150 mg, z kterých byla vylisovaná tableta.

Vzorky s obsahem Cu^{2+} se měřily v práškové formě metodou ATR. Měření probíhalo na přístroji Nicolet iS10 od společnosti Thermo Fischer.

3.5.5 XPS/ESCA

Fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy) je známá též pod názvem ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis). Jedná se o povrchovou kvantitativní analýzu měřící prvkové složení s citlivostí cca 1000 ppm, chemický vzorec čistých sloučenin, chemický stav a elektronový stav prvků v materiálu.

XPS spektra se získávají ozařováním materiálu svazkem rentgenových paprsků, zatímco se současně měří kinetická energie a množství elektronů vyražených z hloubky 0 až 10 nm. Kinetická energie elektronů ze vzorku se měří v polokulovitém analyzátoru, který má délku až 1 m, proto je při této technice vyžadováno velmi vysoké vakuum. Polokruhový analyzátor (SDA – spherical deflection analyser) se skládá ze dvou soustředných elektrod o různém potenciálu. Pouze nabitě částice o určité kinetické energii mohou projít elektrodami. Částice o jiné kinetické energii narazí o stěny nebo otvorů, takže systém se chová jako filtr.

Typické XPS spektrum je závislost množství detekovaných elektronů versus vazebná energie detekovaných elektronů. Každý prvek vytváří charakteristickou sadu XPS píků při charakteristických hodnotách vazebných energií, které přímo identifikují každý prvek na povrchu, nebo v analyzovaném materiálu. Tyto charakteristické spektrální píky odpovídají elektronové konfiguraci elektronů uvnitř atomů [63].

XPS analýza byla prováděna pomocí spektrometru Kratos Axis Ultra DLD s monochromatickým Al $K\alpha$ zdrojem ($h\nu = 1486,7$ eV) s výkonem 150 W (10 mA, 15 kV). Měření proběhlo na ploše o velikosti 300×700 μm . Spektra s vysokým rozlišením byla měřena s krokem o velikosti 0,1 eV a „pass energy“ 20 eV. U všech vzorků byla použita neutralizace náboje. Použité vakuum bylo 2×10^{-8} Pa. Spektra byla analyzována pomocí softwaru CasaXPS (verze 2.3.15) s použitím Shirleyho pozadí. Výsledný posun v náboji naměřeného spektra byl kalibrován na vazebnou energii uhlíku C 1s 284,8 eV.

3.6 Analýza vysokopecní strusky

Granulovaná vysokopecní struska (Kotouč Štramberk) byla charakterizována pomocí SEM, XRD a laserové difrakce.

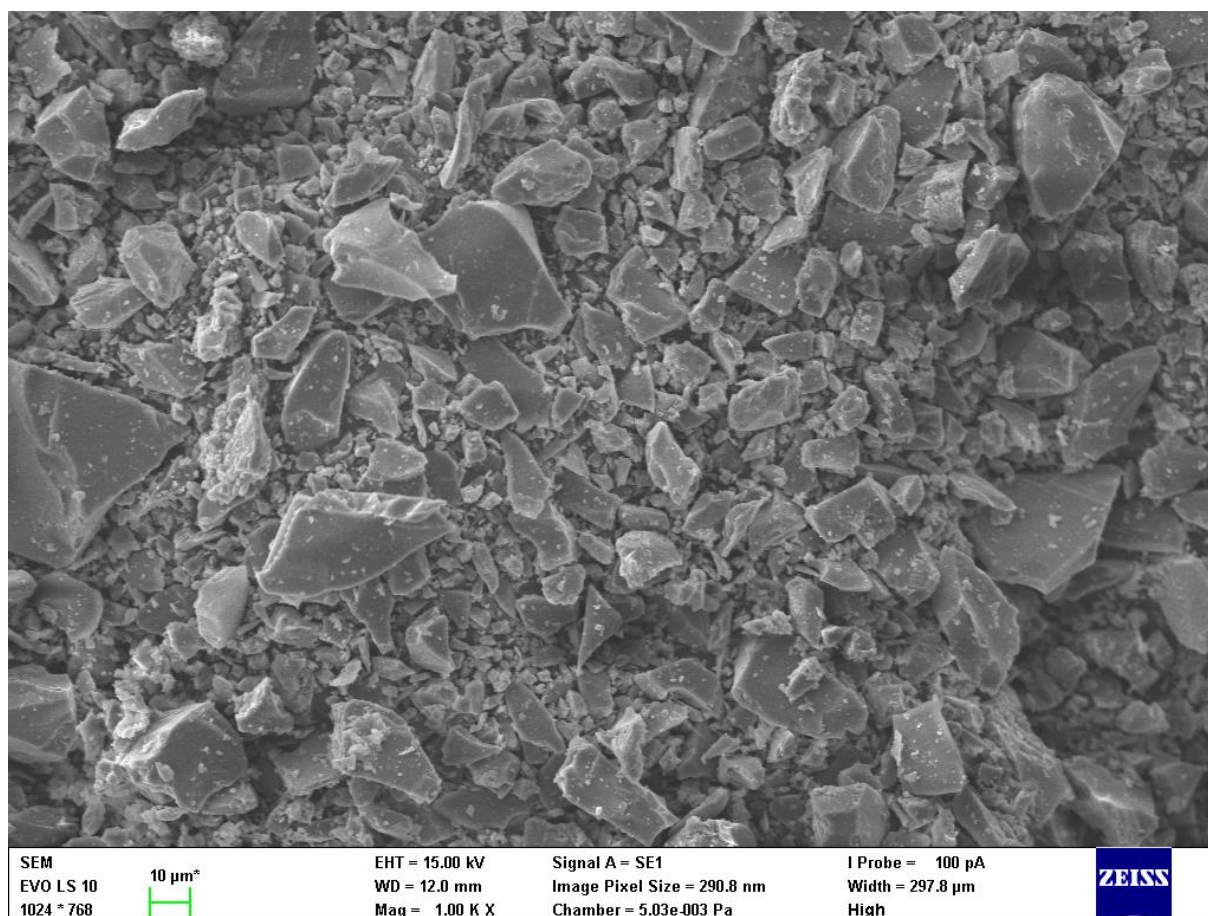
Jak je z Obr. 6 patrné, částice vysokopecní strusky jsou tvořeny podélnými zrny nepravidelného tvaru a velikosti.

Distribuce velikosti částic vysokopecní strusky byla měřena pomocí difrakčního analyzátoru HELOS KR od firmy Sympatec. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 5, přičemž odpovídající graf se nachází v příloze. Z analýzy granulované vysokopecní strusky vyplývá, že všechny její částice jsou menší než 51,52 μm , a 90 % částic je menších než 24,12 μm . Částice o velikosti do 0,38 μm tvořili 10 % vysokopecní strusky.

Tab. 5: Velikost částic granulované vysokopecní strusky Kotouč Štramberk

X10%	X50%	X90%	X99%
0,38 μm	6,29 μm	24,12 μm	51,52 μm

Rentgenovou difrakcí byly stanoveny krystalické fáze v granulované vysokopecní strusce Kotouč Štramberk. Byly rozpoznány následující krystalické fáze: kalcit, merwint a akermanit - gehlenit, přičemž velký amorfní podíl v strusce zvedal pozadí na rentgenogramu.



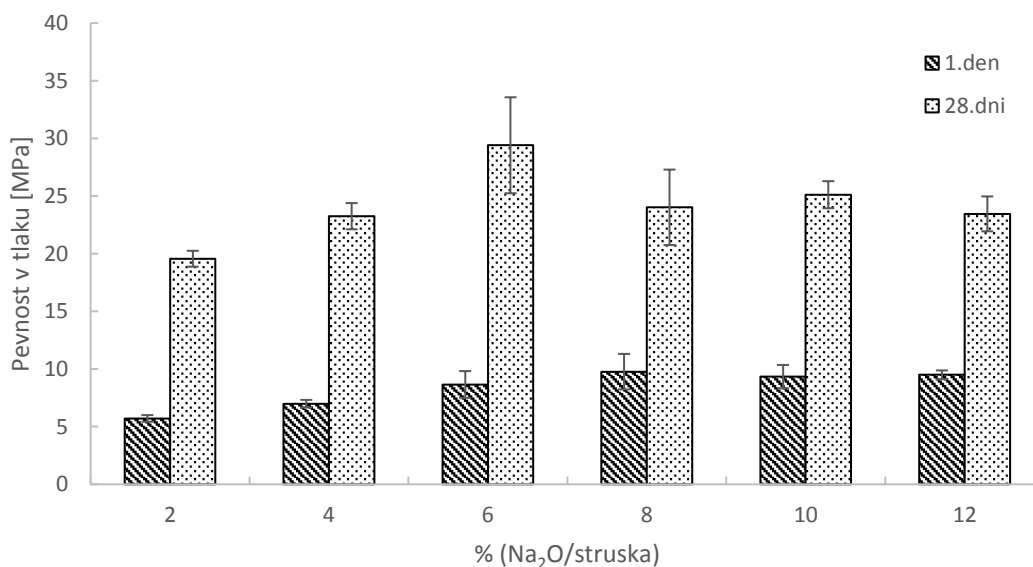
Obr. 6: SEM snímek granulované vysokopecní strusky Kotouč Štramberk

4 DISKUZE

4.1 Vliv koncentrace různých typů alkalických aktivátorů na mechanické vlastnosti AAS

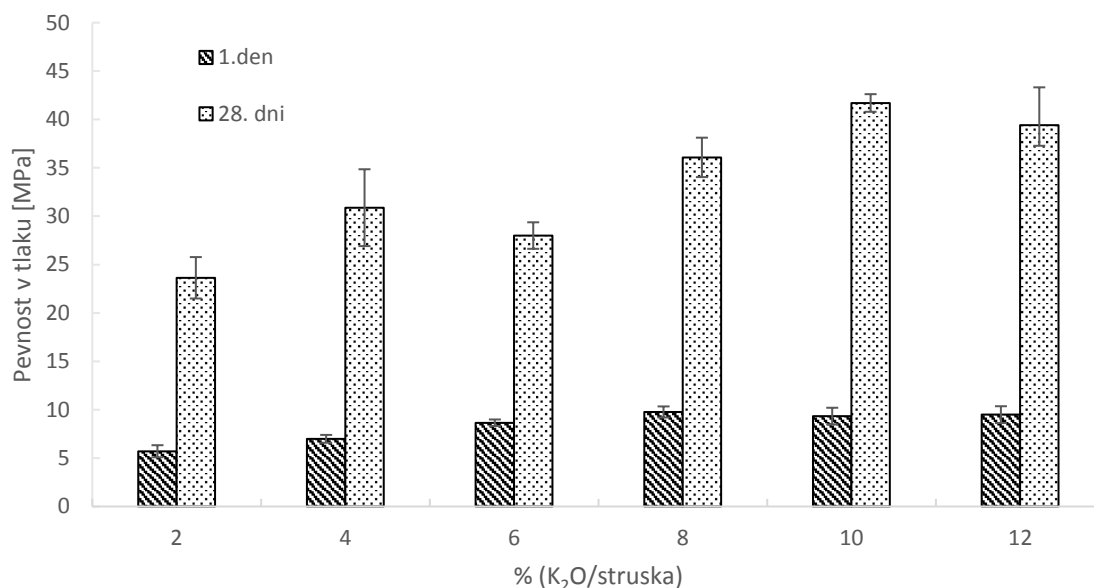
V této kapitole byla hledána nejvhodnější koncentrace použitých alkalických aktivátorů k imobilizaci těžkých kovů v AAS. Byly připraveny matrice s dávkou aktivátoru v rozmezí od 2 do 12 % M_2O ($M = N, K$). Pro alkalickou aktivaci granulované vysokopecní strusky bylo použito celkem pět aktivátorů: 50% roztok NaOH, 50% roztok KOH, sodné vodní sklo ($M_s = 1,96$), draselné vodní sklo ($M_s = 1,67$) a uhličitan sodný, který byl rozpuštěn v záměsové vodě a ochlazen na laboratorní teplotu. U všech past byl dodržen poměr $w/s = 0,38$.

Při aktivaci pomocí NaOH byl téměř u všech koncentrací sledován pozvolný nárůst jednodenních pevností v tlaku (Obr. 7) se zvyšující se dávkou aktivátoru, avšak po 28 dnech od aktivace tato úměra už neplatila. Po 28 dnech pevnosti rostly do koncentrace aktivátoru 6 % Na_2O (29,4 MPa) a pak už byl pozorován jemný pokles pevností, způsobený narušením matrice výkvěty a trhlinkami. Nejnížší hodnoty pevnosti v tlaku po 28 dnech (19,6 MPa) dosahovaly matrice s koncentrací aktivátoru 2 % Na_2O .



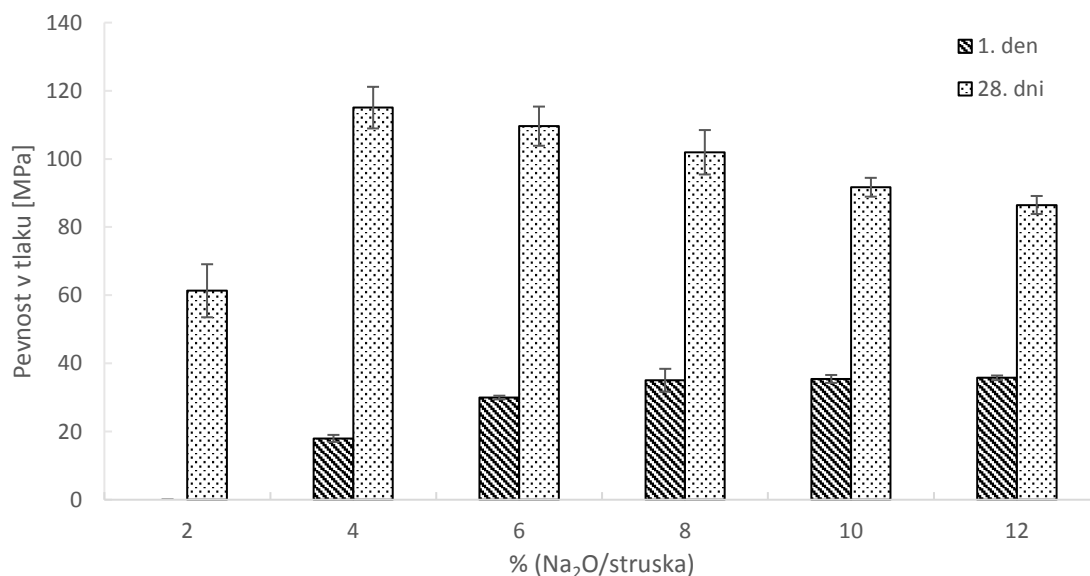
Obr. 7: Vliv koncentrace NaOH na vývoj pevností v tlaku AAS

Při aktivaci 50% roztokem KOH docházelo také k mírnému nárůstu jednodenních pevností so zvyšující se dávkou aktivátoru (Obr. 8). Jednodenní pevnosti v tlaku byly v rozmezí 5,7–9,8 MPa. Po 28 dnech od aktivace platilo téměř pro všechny směsi pravidlo, že čím vyšší dávka aktivátoru, tím vyšší pevnosti v tlaku. Pasty aktivované 6 % a 12 % K_2O úplně nezapadaly do této úměry. Nejnížší hodnotu pevnosti v tlaku měly pasty 2 % K_2O a to 23,6 MPa (28 dni). Nejvyšší hodnoty pevnosti v tlaku byly 41,7 MPa (10 % K_2O).



Obr. 8: Vliv koncentrace KOH na pevnosti vývoj pevností v tlaku AAS

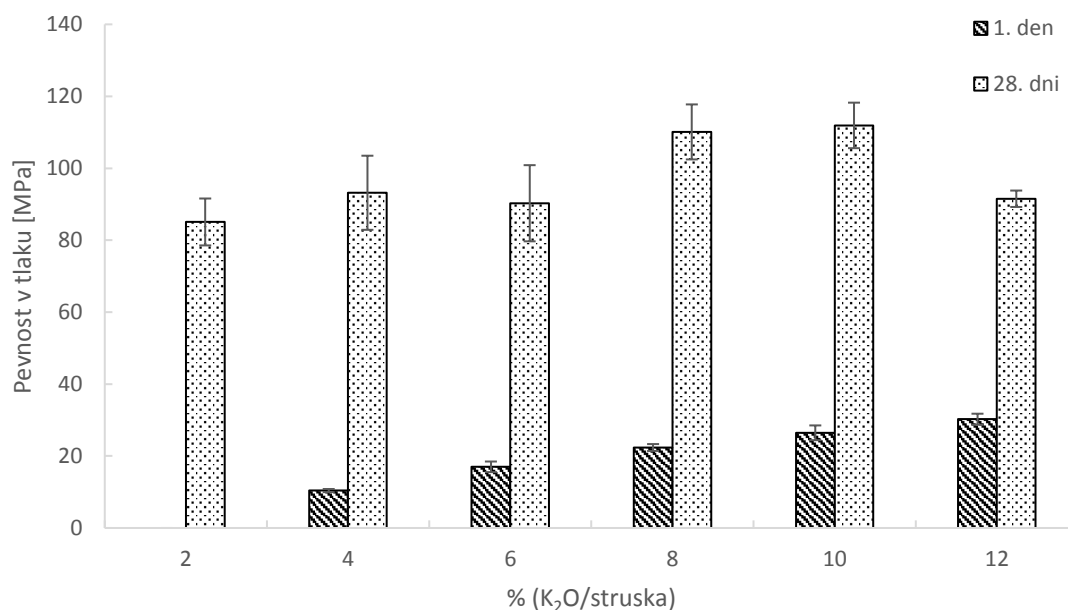
Když se provedla alkalická aktivace sodným vodním sklem (Obr. 9), tak matrice s nejnižší dávkou aktivátoru (2 % Na_2O) nebyly dostatečně zatvrdnuté po prvním dni zrání a vykazovaly nulové (resp. neměřitelné) pevnosti. Jednodenní pevnosti v tlaku u vyšších koncentrací aktivátoru pak se zvyšující se dávkou aktivátoru narůstaly (17,98 – 35,76 MPa). Po 28 dnech měly 2% matrice nejnižší pevnost v tlaku (61,3 MPa) a 4% matrice měly nejvyšší pevnosti v tlaku (115 MPa), pak nastal mírný pokles při 6 a 8% maticích (109,6 MPa a 102 MPa). Matrice 12% měly na povrchu značné množství výkvětů a mikrotrhlinek, což se zřejmě projeвило i na pevnostech v tlaku (86,5 MPa).



Obr. 9: Vliv koncentrace sodného vodního skla na vývoj pevností v tlaku AAS

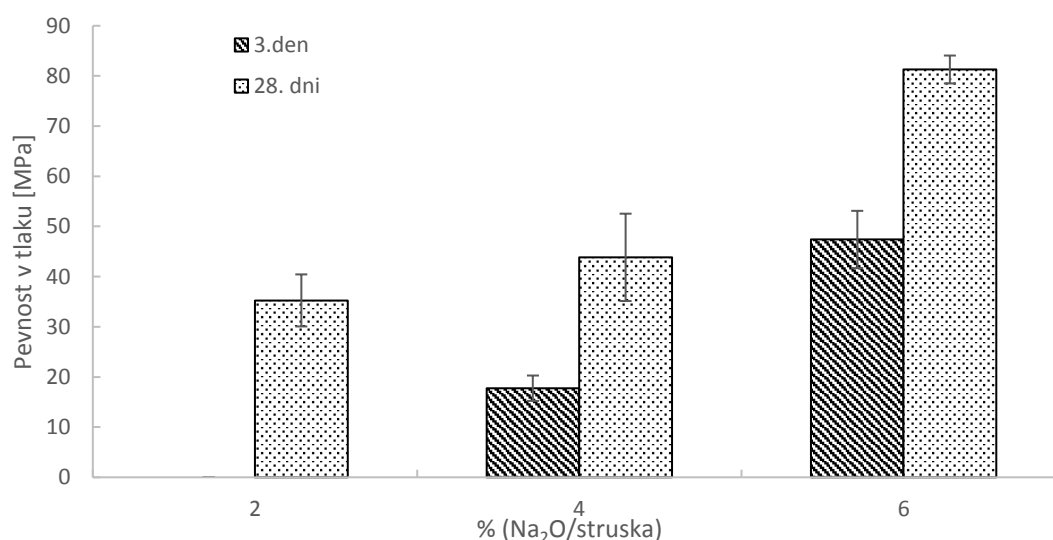
Při použití draselného vodního skla ($M_s = 1,65$) také dostatečně nezatvrdly 2% matrice po prvním dni zrání viz Obr. 10. Jednodenní pevnosti v tlaku narůstaly s dávkou aktivátoru z 0 MPa na 30,2 MPa. Po 28 dnech pevnost v tlaku většinou rostla s vyšší dávkou aktivátoru

(85–111 MPa), ale při nejvyšší koncentraci alkalického aktivátoru (12 % Na_2O) byl opět pozorován pokles pevností (91 MPa).



Obr. 10: Vliv koncentrace draselného vodního skla na vývoj pevností v tlaku AAS

Při použití Na_2CO_3 nebylo možné s daným vodním součinitelem (0,38) namíchat vzorky s koncentrací aktivátoru vyšší než 6 % Na_2O , protože směs byla už v míchačce těžce zpracovatelná a neměla požadovanou tekutost pro naplnění ocelových forem. Dále byla s použitím Na_2CO_3 prodloužena doba tuhnutí na 2–3 dny a až poté byly vzorky odformovány. U vzorků s koncentrací aktivátoru 2 % Na_2O byly třídní pevnosti v tlaku stále neměřitelné, avšak vzorky s vyšším množstvím aktivátoru vykazovaly pevnosti v tlaku 17,8 MPa a 47,4 MPa. U 28denních pevností platil trend, že čím vyšší dávka aktivátoru, tím vyšší pevnosti v tlaku. Pevnosti v tlaku po 28 dnech se v závislosti na koncentraci aktivátoru pohybovaly v rozmezí 35,3–81,3 MPa.



Obr. 11: Vliv koncentrace Na_2CO_3 na pevnosti v tlaku AAS

Z výše uvedených výsledků plyne, že nejvýznamnějším faktorem, co se týče mechanických pevností, je typ použitého alkalického aktivátoru a až pak je to jeho koncentrace. Mechanické pevnosti vysokopecní strusky na základě použitého aktivátoru klesají v řadě: K-sklo > Na-sklo > Na₂CO₃ > KOH > NaOH. K podobnému výsledku dospěla i Fernández-Jiménez [25].

Jako nejlepší aktivátor pro alkalickou aktivaci vysokopecní strusky se jeví vodní sklo (jak sodné, tak i draselné). U draselného vodního skla byly naměřené o něco málo vyšší pevnosti v tlaku než u sodného vodního skla. Avšak tyto dva aktivátory nelze úplně porovnávat (i když se používaly stejné koncentrace aktivátorů), protože se odlišovaly v křemičitých modulech. Dále byly naměřeny vysoké pevnosti v tlaku po 28 dnech u uhličitane sodného, avšak uhličitane sodný prokazuje výrazně zvýšenou dobu tuhnutí (2–3 dni). Nejnížší pevnosti v tlaku vykazovaly hydroxidy, přičemž matrice aktivované KOH měly vyšší pevnosti než NaOH. Při použití draselných iontů dosahují AAM u stejného typu aktivátoru vyšší mechanické pevnosti a nižší porozitu matrice než u sodných [21].

Vysoké koncentrace aktivátoru (>8 % M₂O) mají převážně negativní efekt, protože značná část kationtů alkalického aktivátoru se nepřevede na hydratační produkty a pak reagují např. se vzdušným CO₂, což vede ke tvorbě výkvětů, které narušují strukturu matrice. Optimální koncentrace alkalického aktivátoru je v rozmezí 4–6 % M₂O.

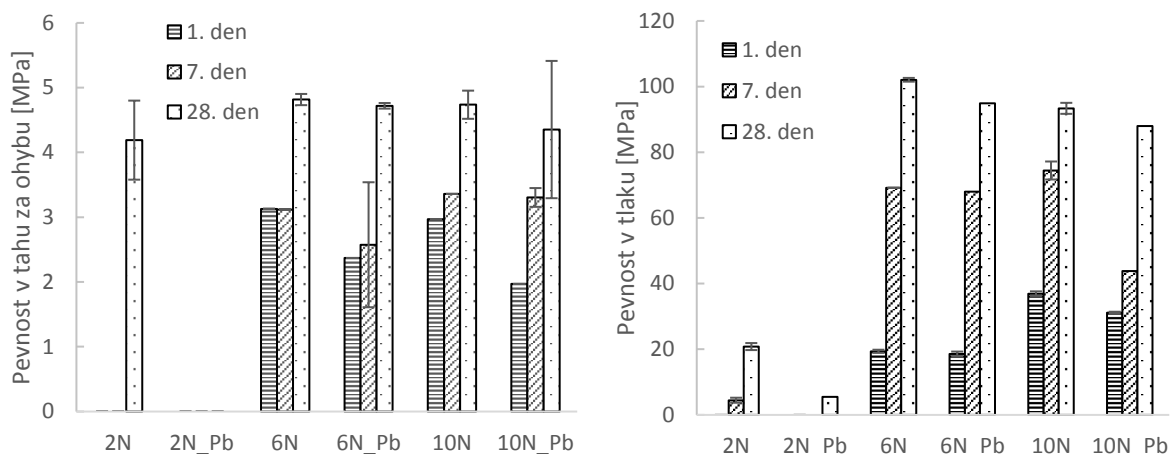
4.2 Vliv přídavku 1 hm.% Pb²⁺ na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované různými typy alkalických aktivátorů

Pro imobilizaci olova v alkalicky aktivované vysokopecní strusce byla podle předchozích výsledků z kapitoly 4.1 vybraná koncentrace alkalických aktivátorů 6 % Na(K)₂O. Při použití aktivátoru NaOH a sodného vodního skla byly vybrané i krajní koncentrace aktivátoru (2 a 10 % Na₂O). Jednotlivé připravené směsi a značení vzorků je shrnuto v Tab. 6, přičemž byly současně pro porovnání připraveny i referenční vzorky bez přídavku olova.

Tab. 6: Značení připravených past z vysokopecní strusky k imobilizaci Pb²⁺

značení vzorku	aktivátor	koncentrace aktivátoru [% Na(K) ₂ O/struska]	vodní součinitel	přídavek Pb ²⁺ ve formě Pb(NO ₃) ₂ [hm. %]
2N_Pb	sodné vodní sklo, Ms = 1,96	2	0,38	1
6N_Pb		6		
10N_Pb		10		
2NH_Pb	50% roztok NaOH	2		
6NH_Pb		6		
10NH_Pb		10		
6K_Pb	draselné vodní sklo, Ms = 1,97	6		
6KH_Pb		6		
6NC_Pb		6		
	Na ₂ CO ₃			

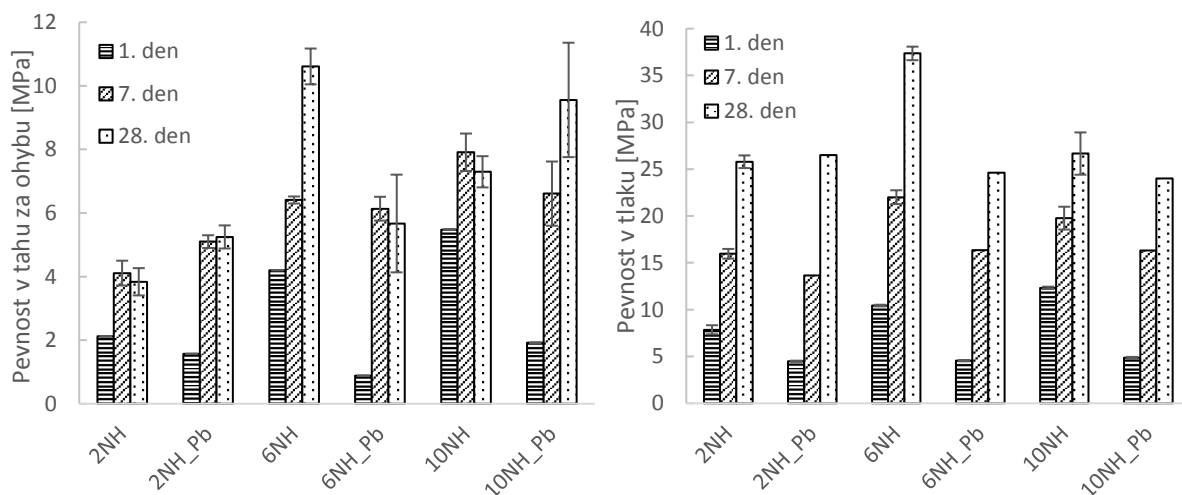
Vliv olova na vývoj pevností při alkalické aktivaci vysokopecní strusky sodným vodním sklem je možné pozorovat z naměřených dat vynesných do grafů (Obr. 12). Přídavek 1 hm. %



Obr. 12: Vliv přídavku Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované sodným vodním sklem

Pb^{2+} měl největší vliv na matrice 2N_Pb (s nejnižší koncentrací aktivátoru), přičemž do směsi se dostalo i velké množství dusičnanů z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Tyto matrice byly po prvním dni odformovány, ale byly tak málo strukturně vyvinuté, že neměly měřitelné pevnosti ani po 7 dnech od alkalické aktivace. Po 28 dnech vykazovaly vzorky 2N_Pb pevnosti v tlaku jenom 5,5 MPa, což bylo cca o 75 % méně, než dosahovaly referenční vzorky 2N (20,8 MPa). U vyšších koncentracích aktivátoru nebyl již vliv přídavku olova tak výrazný a po 28 dnech od alkalické aktivace se pokles pevností pohyboval v jednotkách procent. Pevnosti v tahu za ohybu u vzorků 6N_Pb a 10N_Pb se po 28 dnech přibližně rovnaly hodnotám dosažených u vzorků 6N a 10N.

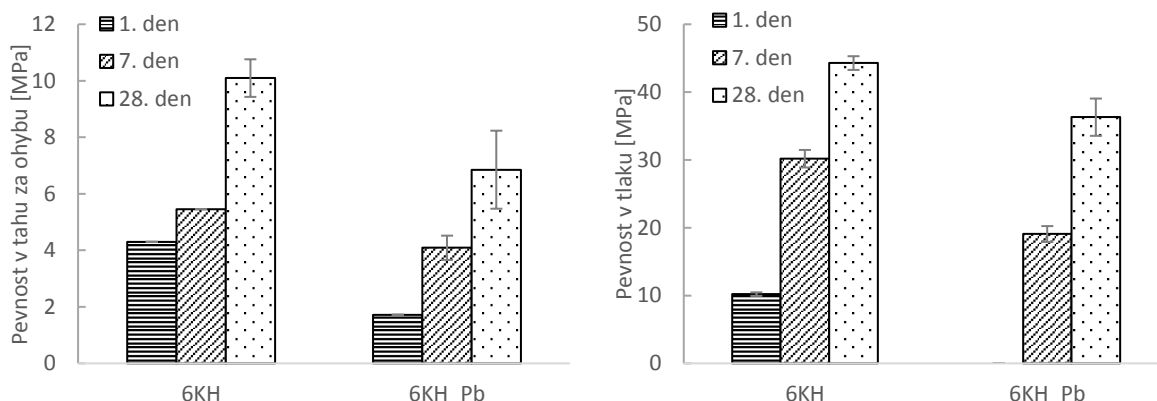
Přídavek Pb^{2+} do vysokopecní strusky aktivované pomocí NaOH měl v prvních dnech alkalické aktivace negativní vliv na vývoj pevnosti v tahu za ohybu i tlaku (Obr. 13). Jednodenní pevnosti v tlaku byly oproti referenci při vzorcích 2NH_Pb a 6NH_Pb cca poloviční a při vzorcích 10NH_Pb dokonce čtvrtinové. Sedmidenní pevnosti v tlaku se již více přibližovaly hodnotám referenčních vzorků a byly nižší cca o 10–25 %. Po 28 dnech zrání matic



Obr. 13: Vliv přídavku Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované hydroxidem sodným

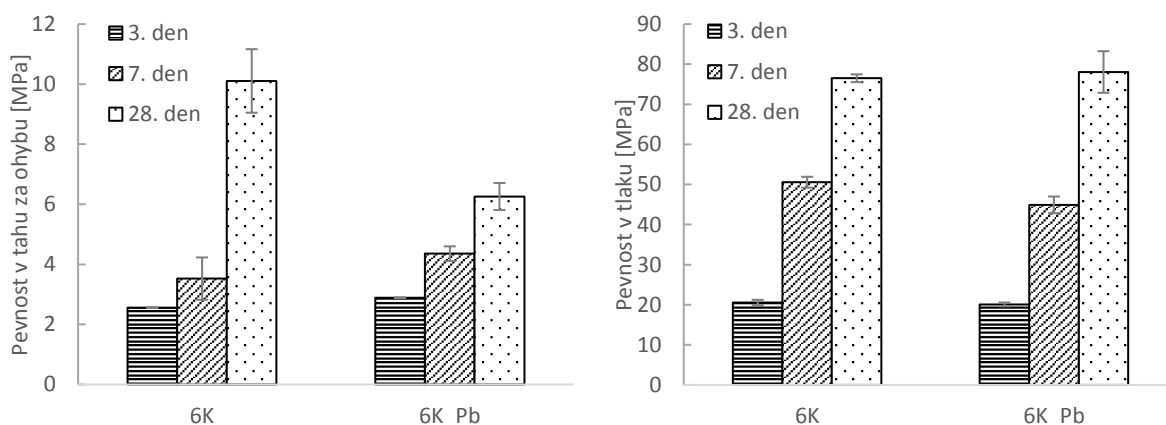
s přidavkem Pb^{2+} se pohybovaly hodnoty pevnosti v tlaku na velmi úzkém intervalu (24,0–26,5 MPa) pro všechny koncentrace aktivátoru (2/6/10 % Na_2O) a dosahovaly podobné hodnoty pevnosti v tlaku jako referenční matrice (kromě vzorku 6NH_Pb).

Efekt přidavku olova na mechanické vlastnosti matric aktivovaných 50 % KOH (6 % K_2O) je zobrazen na Obr. 14. Vývoj pevností matric dopovaných olovem byl jasně zpomalen oproti referenčním matricím. Jednodenní pevnosti v tlaku matric s přidavkem olova byly neměřitelné. Po 7 dnech měly referenční matrice pevnost v tlaku 30,2 MPa a matrice s Pb^{2+} o třetinu nižší – 19,1 MPa. Po 28 dnech zrání dosahovaly matrice bez přidavku olova pevnosti v tlaku 44,3 MPa a matrice s Pb^{2+} 36,3 MPa. Podobný pokles byl zaznamenán i při pevnostech v tahu za ohybu.



Obr. 14: Vliv přidavku Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované hydroxidem draselným

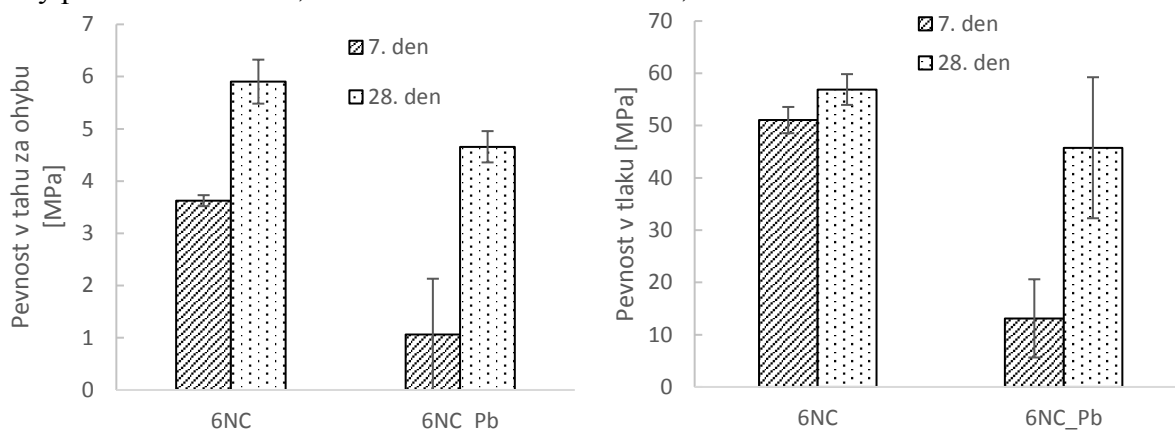
Na pevnosti v tlaku matric aktivovaných draselným vodním sklem neměl přídavek olova téměř žádný negativní efekt, viz Obr. 15. Z technických příčin proběhlo měření mechanických pevností až po třech dnech od alkalické aktivace. Po 28 dnech byly pevnosti v tlaku vzorků s 1 hm.% Pb^{2+} stejné jako u reference, jenom při pevnostech v tahu za ohybu byly naměřené hodnoty nižší než u reference.



Obr. 15: Vliv přidavku Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované draselným vodním sklem

Jako poslední aktivátor k imobilizaci olova byl použit uhličitan sodný. Při tomto aktivátoru byl pozorován zpomalený vývoj mechanických pevností matric s obsahem Pb^{2+} (Obr. 16). Matrice zrály v ocelových formách v igelitových sáčcích tři dny, avšak ani po této době neměly

měřitelné pevnosti. První pevnosti v tahu za ohybu a tlaku byly změřeny až po 7 dnech, přičemž matrice s přídavkem olova dosahovaly výrazně nižších hodnot. Po 28 dnech byl rozdíl naměřených hodnot pevností oproti referenčním matricím nižší. Matrice bez přídavku olova měly pevnost v tlaku 56,9 MPa a matrice s olovem 45,8 MPa.



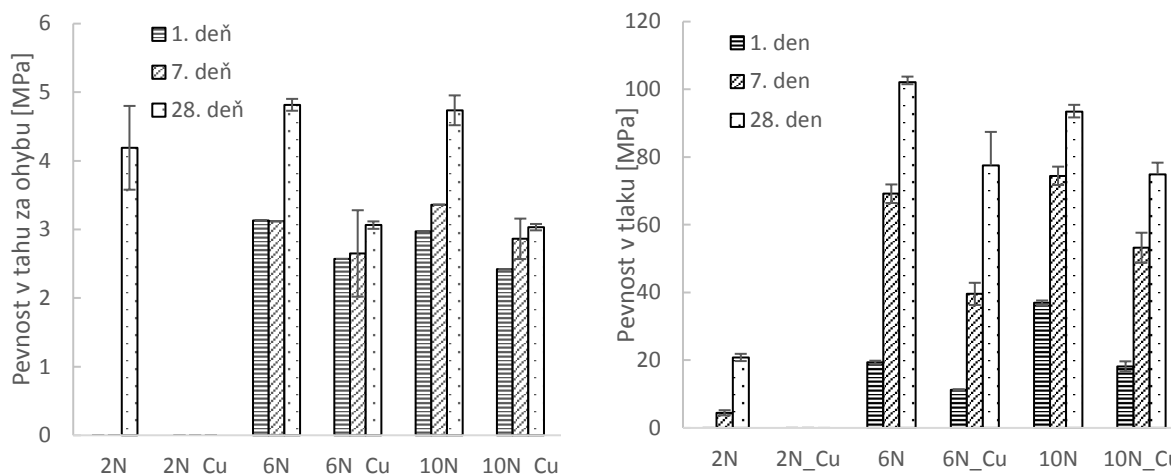
Obr. 16: Vliv přídavku Pb^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované uhličitanem sodným

U všech použitých alkalických aktivátorů bylo prokázáno, že přídavek 1 hm. % Pb^{2+} zpomaluje vývoj struktury AAS. Avšak mechanické pevnosti mohly být také negativně ovlivněny dusičnanem, který se do matric dostával spolu s olovem. Rozdíl v pevnostech mezi referenčními vzorky a vzorky s Pb^{2+} se s postupem času snižuje a po 28 dnech zrání je nejmenší. Když se pro porovnání aktivátorů vezme jenom koncentrace aktivátoru 6 % M_2O ($\text{M} = \text{N}, \text{K}$), tak přídavek olova nejméně ovlivnil matrice aktivované draselným vodným sklem, kde byly pevnosti v tlaku po 28 dnech dokonce o 2 % vyšší oproti referenci a nejvíce byly ovlivněny matrice aktivované uhličitanem sodným.

4.3 Vliv přídavku 1 hm.% Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů

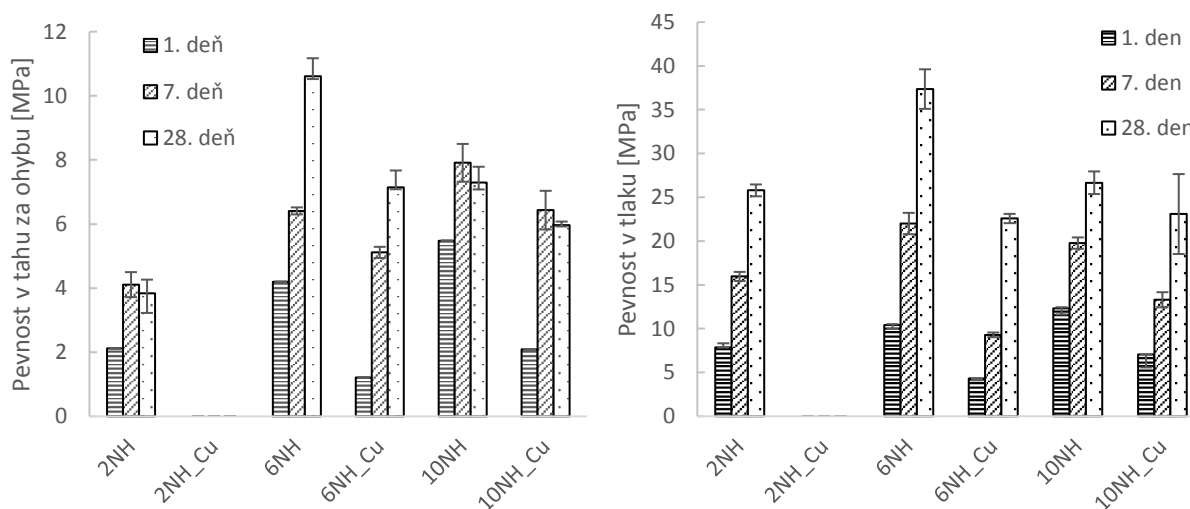
Byl pozorován vývoj mechanických vlastností AAS s přídavkem 1 hm. % Cu^{2+} ve formě $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. I v tomto případě bylo použito pět různých aktivátorů.

Přídavek mědi se projevil snížením pevnosti v tahu za ohybu a tlaku při alkalické aktivaci vysokopecní strusky sodným vodním sklem (Obr. 17). Matrice s nejnižší dávkou aktivátoru (2 % Na_2O) měly problém vytvořit dostatečně pevnou strukturu a po celou dobu zrání vykazovaly neměřitelné pevnosti. Dokázaly držet tvar po odformování, ale i působením malých tlaků (stlačením v ruce) se rozpadávaly, a to dokonce i po 28 dnech od aktivace. Jelikož trihydrát dusičnanu měďnatého je kyselá látka ($\text{pH}^{20^\circ\text{C}}_{50 \text{ g/l}} = 3\text{--}4$), tak pravděpodobně snížil pH pasty pod hodnotu potřebnou pro rozpuštění částic strusky a tím pádem nedošlo k vytvoření hlavních hydratačních produktů. Jednodenní pevnosti v tlaku matric s koncentrací 6 a 10 % Na_2O byly cca o polovinu nižší než referenční pevnosti. Při sedmidenních pevnostech byl pokles pevností v tlaku cca o 30–40 % oproti referenci a při 28 denních pevnostech byl pokles pevností v rozmezí 20–25 %.



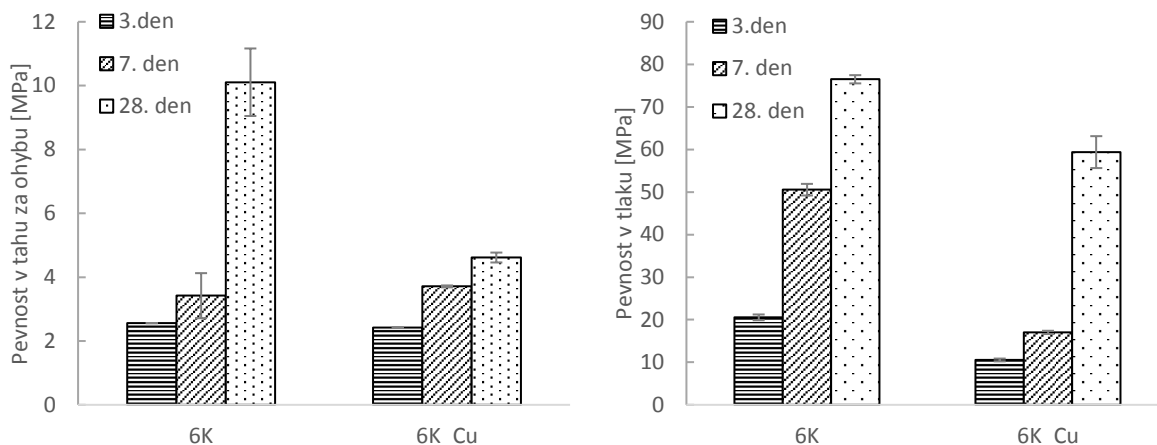
Obr. 17: Vliv přidavku Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované sodným vodním sklem

Jak je z Obr. 18 patrné, tak měl přídavek mědi negativní efekt na vysokopecní strusku aktivovanou NaOH. Při nejnižší koncentraci aktivátorů (2 % Na_2O) byl problém s nedostatečným vytvrzením matic s obsahem mědi i po 28 dnech zrání (matrice držely tvar, ale měly neměřitelné pevnosti). Vzorky 6NH_Cu a 10NH_Cu vykazovaly po 28 dnech zrání pevnosti v tlaku 22,6 MPa a 23,1 MPa, což bylo oproti referenci o 40 % resp. 13 % méně.



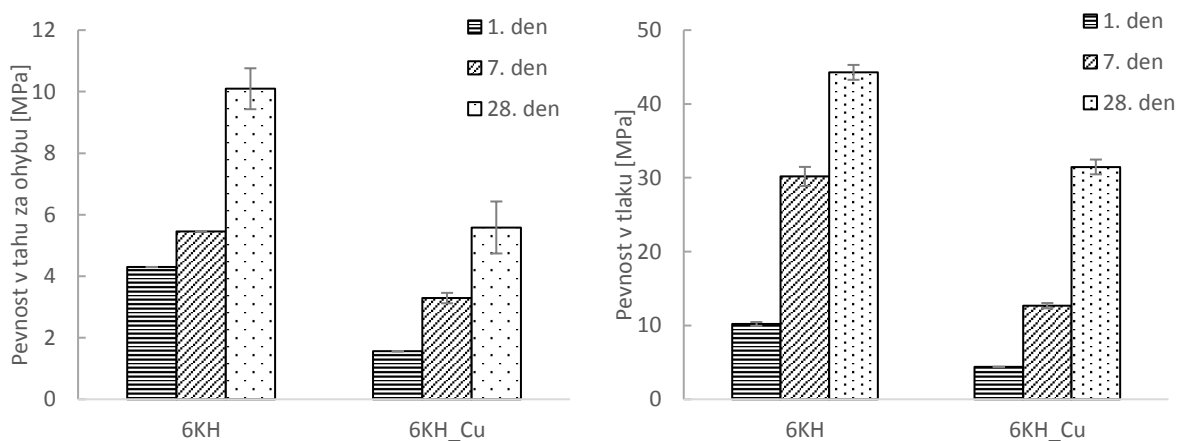
Obr. 18: Vliv přidavku Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované hydroxidem sodným

U matic aktivovaných draselným vodním sklem s přídavkem Cu^{2+} byl zaznamenán také zpomalený průběh hydratace. Z technických příčin byly mechanické pevnosti měřeny až po třech dnech od aktivace. U sedmidenních pevností byl rozdíl pevností mezi referenčními vzorky a matic dopovaných mědi vyšší než 50 %, avšak po 28 dnech zrání byla pevnost v tlaku už jenom o 20 % nižší, než to bylo u matic bez obsahu mědi. Pevnosti v tahu za ohybu rostly se zvyšující se koncentrací aktivátoru.



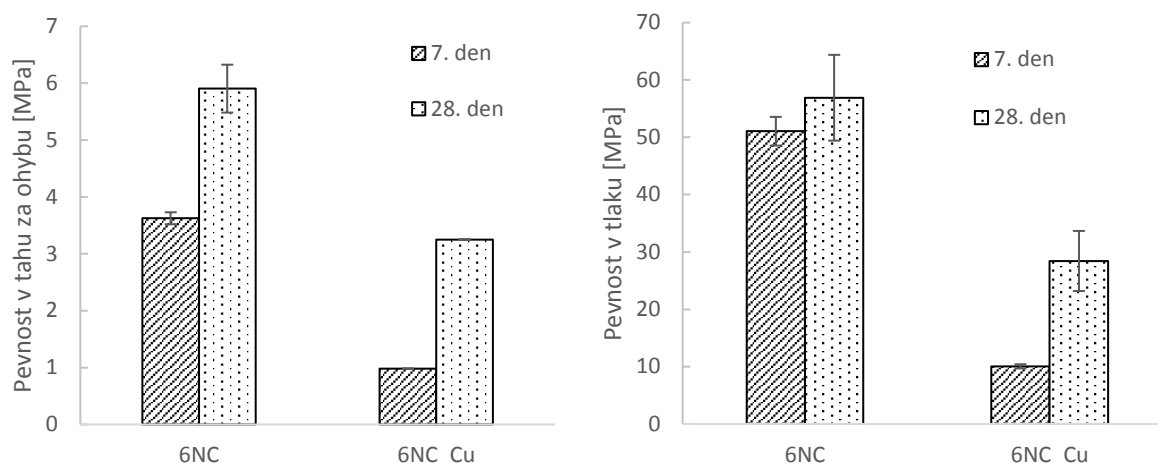
Obr. 19: Vliv přídavku Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované draselným vodním sklem

Pokles v pevnostech tlaku a v tahu za ohybu u matric aktivovaných pomocí KOH byl taktéž podobný jako v předešlých případech. Jednodenní a sedmidenní pevnosti byly zhruba o 50–60 % nižší než u referenčních vzorků a po 28 dnech zrání byl rozdíl pevností cca 30 %.



Obr. 20: Vliv přídavku Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované hydroxidem draselným

Nejzřetelnější zpomalení vývoje pevnosti bylo zaznamenáno u matric aktivovaných uhličitánem sodným Obr. 21. Pevnosti v tlaku po sedmi dnech od aktivace byly pětikrát nižší u vzorků s přídavkem mědi než u referenčních vzorků a po 28 dnech byly pevnosti v tlaku dvakrát nižší.



Obr. 21: Vliv přídavku Cu^{2+} na mechanické vlastnosti vysokopecní strusky aktivované uhličitanem sodným

Přídavek 1 hm. % Cu^{2+} měl obecně negativní vliv na vývoj struktury a mechanických pevností AAS. U všech použitých aktivátorů byl zaznamenán značně zpomalený vývoj struktury a pevnosti v tlaku po 28 dnech od alkalické aktivace byly o 13–50 % nižší než u referenčních vzorků. Přídavek trihydrátu dusičnanu mědnatého měl nejmenší vliv na pevnosti matric aktivovaných vodním sklem a nejvyšší na matrice aktivované uhličitanem sodným. Negativní efekt na mechanické pevnosti může vykazovat i dusičnan, který se do matrice dostává spolu s přídavkem těžkých kovů [69].

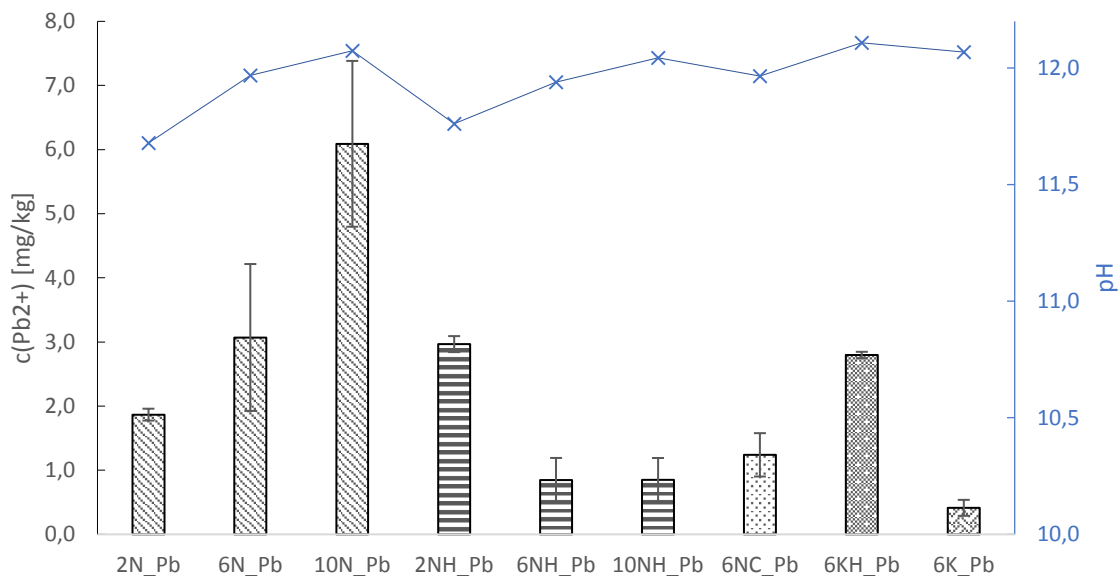
4.4 Vyluhování Pb^{2+} z vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů

Matrice byly podrobené vyluhovacímu testu dle ČSN EN 12457-4 v destilované vodě po 28 dnech zrání. Provedení výluhu je popsáno v kapitole 3.4. Po ukončení výluhu a odfiltrování pevného podílu se změnilo pH výluhu a koncentrace olova byla stanovena pomocí ICP-OES.

Při použití sodného vodního skla jako aktivátoru vysokopecní strusky platilo, že s vyšší dávkou aktivátoru se zvyšovala i koncentrace Pb^{2+} ve výluzích viz Obr. 22. Matrice 10N_Pb vykazovaly nejvyšší koncentrace vyluhovaného olova (6,09 mg/kg), což bylo pravděpodobně způsobeno jasně viditelnými mikrotrhlinami matric.

Když se jako aktivátor použil 50% roztok NaOH s různými koncentracemi aktivátoru (2/6/10 % Na_2O), tak všechny matrice vykazovaly dostatečnou míru imobilizace. I matrice se značným množstvím výkvětů na povrchu (10NH_Pb) byly schopné imobilizovat olovo.

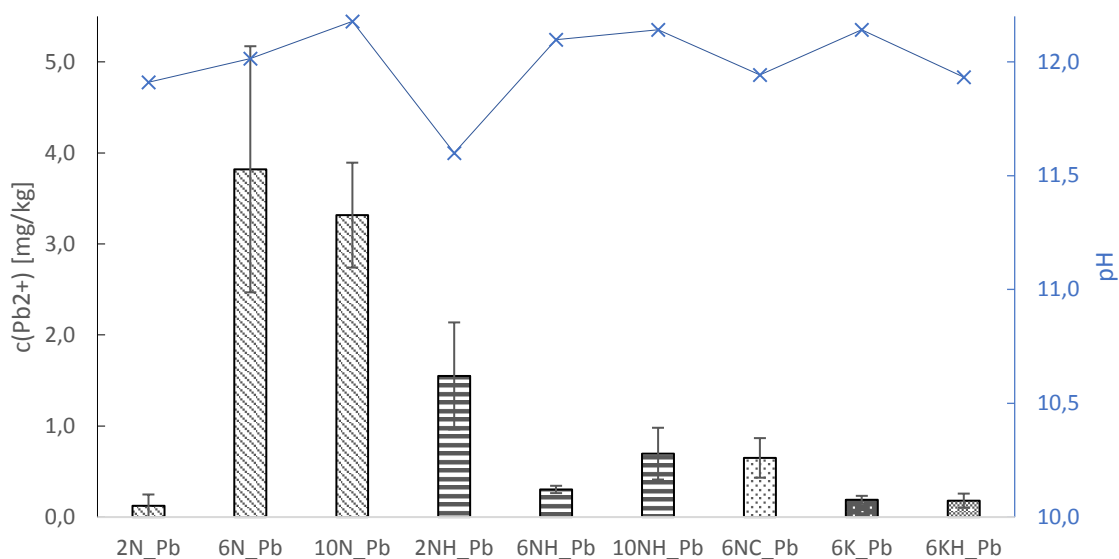
U ostatních aktivátorů (50% KOH, draselné vodní sklo, Na_2CO_3) s koncentrací 6 % $\text{Na(K)}_2\text{O}$, byla koncentrace Pb^{2+} ve výluzích taktéž velice nízká.



Obr. 22: Množství vyluhovaného olova z matric aktivovaných různými typy aktivátorů

Dále byl sledován vliv přídavku olova v roztoku (Obr. 23). V tomto případě se dusičnan olovnatý (1 hm. %) při přípravě matric rozpustil v záměsové vodě, čímž se dosáhlo rovnoměrnějšího rozložení olova v matricích. Při použití sodného vodního skla (6 % Na_2O) byla koncentrace Pb^{2+} ve výluhu nejvyšší ze všech připravených matric (3,82 mg/kg), avšak stále se jednalo o velice nízkou koncentraci olova ve výluhu.

Při 50 % NaOH vykazovaly matrice s nejnižší koncentrací aktivátoru (2NH_Pb) o trochu vyšší hodnoty Pb^{2+} ve výluhu než matrice s vyšší dávkou aktivátoru. V tomto případě vyšší koncentrace aktivátoru nenarušovala strukturu matrice, jako tomu bylo u sodného vodního skla, a proto bylo olovo úspěšně stabilizováno.



Obr. 23: Množství vyluhovaného olova (přidaného v roztoku) z matric aktivovaných různými typy aktivátorů

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že všechny použité aktivátory jsou schopné efektivní imobilizace 1 hm. % Pb^{2+} ve své struktuře. Při rozpuštění olova v záměsové vodě se dosáhne rovnoměrnějšího rozložení olova ve struktuře bez kumulací, což podporuje lepší zapouzdření ve struktuře. I zřejmě proto byly koncentrace olova ve výluzích nižší v případě, když se olovo předem rozpustilo v záměsové vodě. Avšak v obou případech dávkování olova byla míra imobilizace u všech aktivátorů vyšší než 99 %. Nejvyšší koncentrace olova ve výluzích vykazují matrice aktivované sodným vodním sklem. Získané výsledky souhlasí i s tvrzením v literatuře, kde bylo prokázáno, že míra imobilizace Pb^{2+} je vyšší u strusky aktivované uhličitánem sodným než sodným vodním sklem [47].

Během alkalické aktivace pravděpodobně došlo k chemické stabilizaci olova, protože matrice 2N_Pb a 2NH_Pb byly během výluhu značně mechanicky poškozeny (rozlomené na menší kusy), což se ale velmi neprojevovalo na koncentraci olova ve výluzích. Takže z toho důvodu musela být část olova převedena na svou nerozpustnou sloučeninu.

4.5 Vyluhování Cu^{2+} z vysokopecní strusky aktivované různými typy aktivátorů

Provedení výluhu z AAS pobíhalo dle normy ČSN EN 1245-4 a koncentrace mědi, která byla během výluhu uvolněná do destilované vody byla stanovena metodou ICP-OES.

Při vzorcích aktivovaných sodným vodním sklem byla se zvyšující se dávkou aktivátoru naměřena nepatrně vyšší koncentrace mědi ve výluhu, která se pohybovala ve velmi úzkém rozmezí (0,09–0,1 mg/l). Avšak je třeba podotknout, že matrice 2N_Cu vykazovaly po 28 dnech nulové resp. neměřitelné pevnosti v tlaku a po výluhu na třepačce byly téměř úplně rozpadnuté. Vzorky 10N_Cu měly na povrchu vysrážená modrá místa (Obr. 24). K vysrážení na povrch došlo během tuhnutí, pár minut po naplnění ocelových forem. Z nízkých koncentrací mědi ve výluhu se dá předpokládat, že se jednalo o sloučeninu nerozpustnou ve vodě. Modré

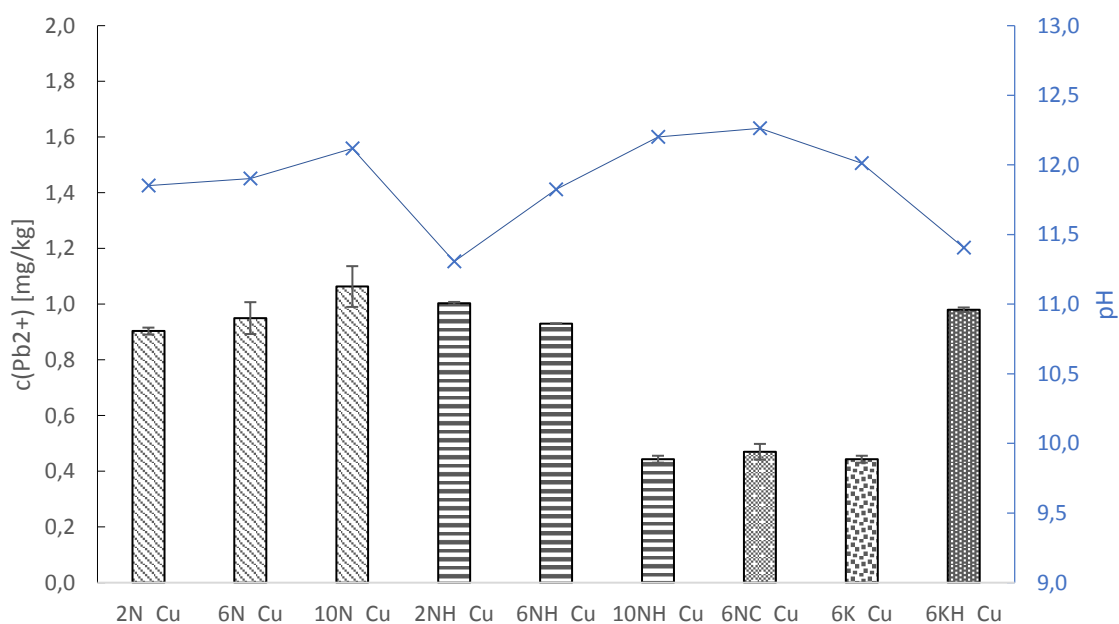
barvy je například $\text{Cu}(\text{OH})_2$, který se připravuje srážením roztoku mědnaté soli alkalickým hydroxidem.



Obr. 24: Matrice 10N_Cu po 28 dnech zrání

U matric aktivovaných hydroxidem sodným byla koncentrace mědi ve výluzích velmi podobná (především u vzorků 2NH_Cu a 6NH_Cu) jako to bylo u vzorků aktivovaných sodným vodním sklem. Navíc vzorky 2NH_Cu měly stejný problém s vytvořením pevné struktury a taktéž byly po výluhu značně zničené. Nejnižší koncentraci Cu z matric aktivovaných pomocí NaOH vykazovaly vzorky 10NH_Cu a to 0,044 mg/l.

Podobné koncentrace mědi ve výluzích byly naměřené u vzorků aktivovaných uhličitánem sodným (0,047 mg/l) a draselným vodním sklem (0,044 mg/l).



Obr. 25: Koncentrace vyluhované mědi z AAM

Z dosavadních výsledků se dá usoudit, že Cu^{2+} je v struktuře AAS imobilizovaná nezávisle na použitém typu a koncentraci aktivátoru. I nízké koncentrace aktivátorů, které nejsou schopny vytvořit dostatečně pevnou strukturu, dokáží efektivně stabilizovat měď. U všech zkoumaných vzorků byla míra imobilizace vyšší než 99 % [65].

Vlivem velice zásaditého prostředí pravděpodobně dochází k vytvoření sloučeniny nerozpustné ve vodě.

4.6 XRD analýza matric s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}

Fázové složení vybraných vzorků s obsahem olova a mědi (1 hm. %) bylo stanoveno pomocí XRD, přičemž se zkoumalo, jestli nedochází k vzniku nových krystalických fází. Ve všech vybraných vzorcích byla koncentrace aktivátoru 6 % $\text{Na(K)}_2\text{O}$.

Všechny vzorky obsahovaly velký amorfni podíl, který zvedal pozadí na rentgenogramu. Rozpoznané krystalické fáze, které se nacházely ve všech zkoumaných vzorcích jsou: akermanit-gehlenit, merwinit a kalcit. Pocházejí z nezreagovaných částic strusky a kalcit také navíc pochází ještě z karbonatce vzorku, protože byl přítomen ve větším množství, než by mohlo být dodané struskou.

Hydrotalcit, jako vedlejší produkt alkalické aktivace vysokopecní strusky, se v malém množství vyskytuje u všech vzorků kromě matric aktivovaných sodným vodním sklem [66]. V matricích aktivovaných NaOH byl ještě navíc pozorován tobermorit a při aktivaci pomocí Na_2CO_3 to byl minerál gaylussit. Přítomnost gaylussitu naznačuje, že v prvních dnech zrání je preferovaná reakce mezi CO_3^{2-} z aktivátoru a uvolněným Ca^{2+} ze strusky. Abdalqader a kol. pomocí XRD zjistili, že tato fáze je nestabilní, se zvyšující se dobou zrání přechází na jiné fáze a časem dochází k vymizení píku gaylussitu na rentgenogramu [67].

Nebyly rozpoznány žádné nové krystalické fáze v matricích s přidavkem 1 hm. % Pb^{2+} a 1 hm. % Cu^{2+} , což může být způsobeno buď nízkou dávkou těžkého kovu, nebo se olovo a měď nacházejí v amorfni struktuře. Všechny naměřené XRD spektra jsou uvedené v příloze.

Tab. 7: Výsledky z XRD

	6NH_Pb	6KH_Pb	6NC_Pb	6N_Pb	6K_Pb	6NH_Cu	6KH_Cu
kalcit CaCO_3	X	X	X	X	X	X	X
akermanit-gehlenit	X	X	X	X	X	X	X
$\text{C}_2\text{AS} + \text{C}_2\text{MS}_2$	X	X	X	X	X	X	X
merwinit C_3MS_2	X	X	X	X	X	X	X
hydrotalcit	X	X	X	-	-	X	X
$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X	-	-	-	-	X	-
gaylussit	-	-	X	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-	-

4.7 FTIR analýza matric s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}

K lepšímu pochopení struktury byla použita infračervená spektroskopie na vybraných vzorcích s koncentrací aktivátorů 6 % M_2O ($\text{M} = \text{N}, \text{K}$). Byly porovnávány vzorky bez přidavku a s přidavkem olova nebo mědi.

Výsledky z naměřených FTIR spekter pro vzorky s přidavkem olova jsou shrnuty v Tab. 8.

Tab. 8: Naměřené hodnoty FTIR píků pro vzorky s 1 hm. % Pb^{2+}

6NH_Pb	6N_Pb	6KH_Pb	6K_Pb	6NC_Pb	přiřazení
3472,98	3470,92	3472,48	3470,45	3350,20	$\nu(\text{OH})$
1638,78	1639,55	1642,20	1643,64	1656,79	-OH; intramol. H-vazba
1482,97	-	-	-	-	$\delta(\text{OH})$; H-O-H
					$\nu_3(\text{CO})$; CO_3^{2-}

1416,21	1417,10	1423,83	1414,37	1418,69	ν_3 (CO); CO_3^{2-}
1384,28	1384,39	1384,53	1384,47	1385,04	ν (NO); NO_3^{2-}
953,70	988,18	967,66	992,17	1001,68	ν Si-O/Al-O; C-S-H Q^2
874,27	874,83	874,68	874,23	874,89	ν_2 (CO)
822,57	-	-	-	-	ν Si-O; C-S-H Q^1
712,90	712,16	712,66	712,46	712,84	ν_2 (CO)
665,12	-	666,56	673,48	665,77	δ Si-O-Si
489,96	-	-	-	-	δ Si-O-Si
451,97	458,88	450,64	457,39	462,93	δ Si-O

Jeden z hlavních píků, který se objevuje u všech vzorků v rozmezí $953\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$, patří asymetrickým Si-O-Si anebo Al-O-Si vibracím Q^2 tetraedrů v C-S-H gelu. Poloha tohoto píku se nemění s přidavkem Pb^{2+} , takže lze předpokládat, že olovo neovlivňuje strukturu C-S-H gelu. Tvar, intenzita a posun píku se však mění u různých aktivátorů, což je následkem různé míry polymerizace C-A-S-H gelu. Nejintenzivnější je tento pík u vzorků aktivovaných sodným a draselným vodním sklem, což i odpovídá vysokým pevnostem v tlaku připravených matric.

Dále jsou u vzorků kolem 665 cm^{-1} pozorovány deformační vibrace Si-O-Si. Tento pás je ovlivněn úhlem, který svírají atomy křemíku v Si-O-Si a je citlivý na obsazenost sousedních vazeb. Snížená intenzita a větší šířka pásu odpovídá nižší míře polymerizace a nižšímu uspořádání struktury, což bylo v literatuře potvrzeno i daty z ^{29}Si NMR [64]. Hodnoty kolem 450 cm^{-1} přísluší deformaci tetraedru SiO_4 .

Interpretace vazeb v oblasti $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ je velice obtížná, protože většina z naměřených pásem je široká. Pásmo přísluší vibracím OH skupiny ve vodě nebo hydroxylech. Pás kolem 3500 cm^{-1} náleží slabě vázaným molekulám vody v mezivrstvách pomocí vodíkových vazeb. Pík kolem 1640 cm^{-1} přísluší deformačním vibracím H-O-H molekul z C-A-S-H gelu [65].

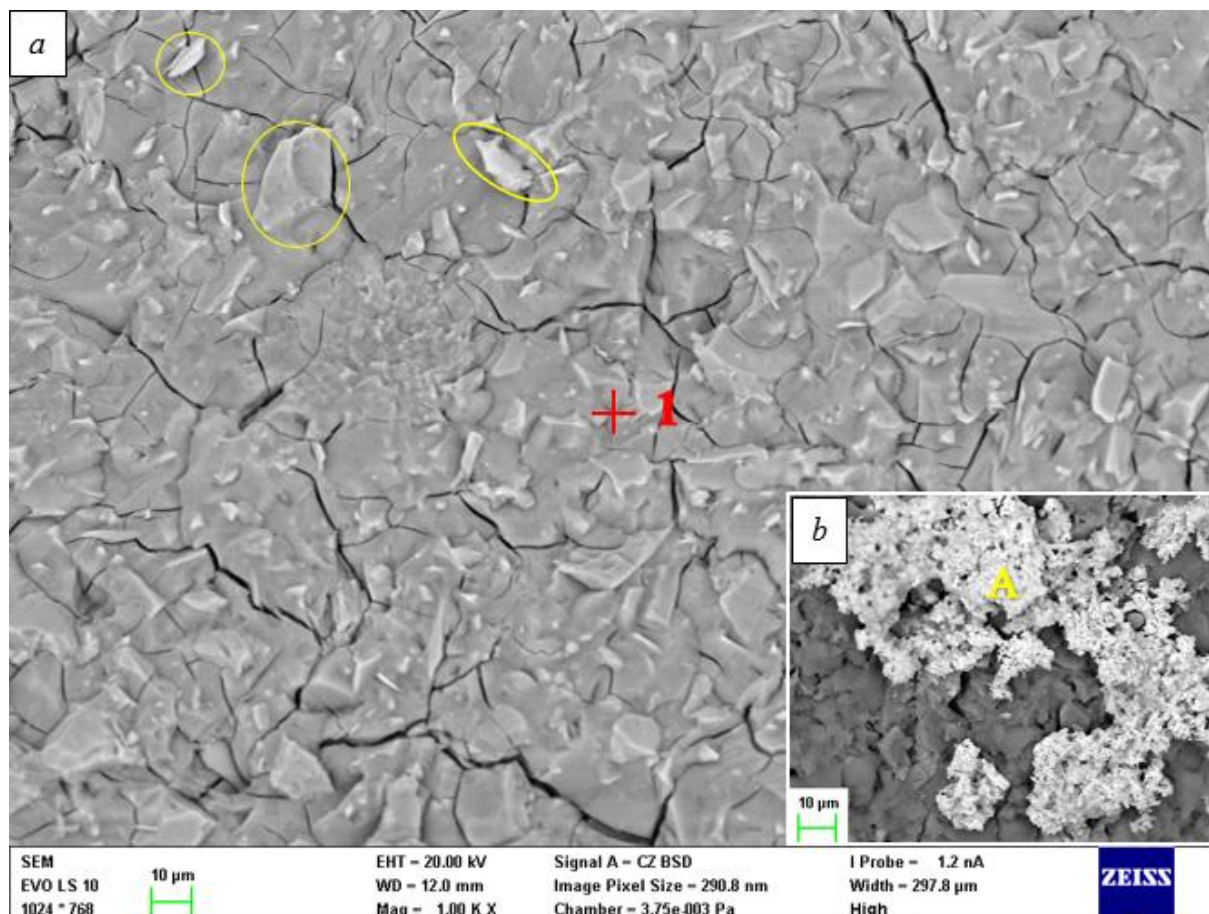
Přítomnost zdvojeného píku kolem $1400\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, který avšak absentuje při vzorcích aktivovaných Na_2CO_3 , poukazuje na to, že kromě kalcitu se ve struktuře nacházejí i jiné sloučeniny obsahující skupinu CO_3^{2-} (např. hydrotalcit potvrzený XRD analýzou). U vzorků aktivovaných Na_2CO_3 je tento pík velmi intenzivní (vlivem gaylussitu) jako i další pík při 872 cm^{-1} , který je přisuzovaný karbonátovým fázím. Jediný rozdíl mezi spektry vzorků bez přidavku olova a spektry s přidavkem olova, byl pík 1383 cm^{-1} , který náleží skupině NO_3^{2-} [71].

FTIR spektra pro vzorky s 1 hm.% přidavkem Cu^{2+} byly měřeny technikou ATR. Naměřená FTIR spektra jsou uvedena v příloze. Jednotlivé vzorky měli nižší intenzitu absorpance než referenční vzorky bez přidavku kovu. Ačkoliv byla intenzita absorpance nižší, byly zaznamenány stejné píky, jak tomu bylo u vzorků bez přidavku kovu.

4.8 SEM analýza matric s přidavkem Pb^{2+}

U vzorků s koncentrací 6 % M_2O ($\text{M} = \text{K}, \text{N}$) byla po 28 dnech zrání provedena SEM analýza k prostudování mikrostruktury. Všechny snímky byly pořízeny na lomových plochách.

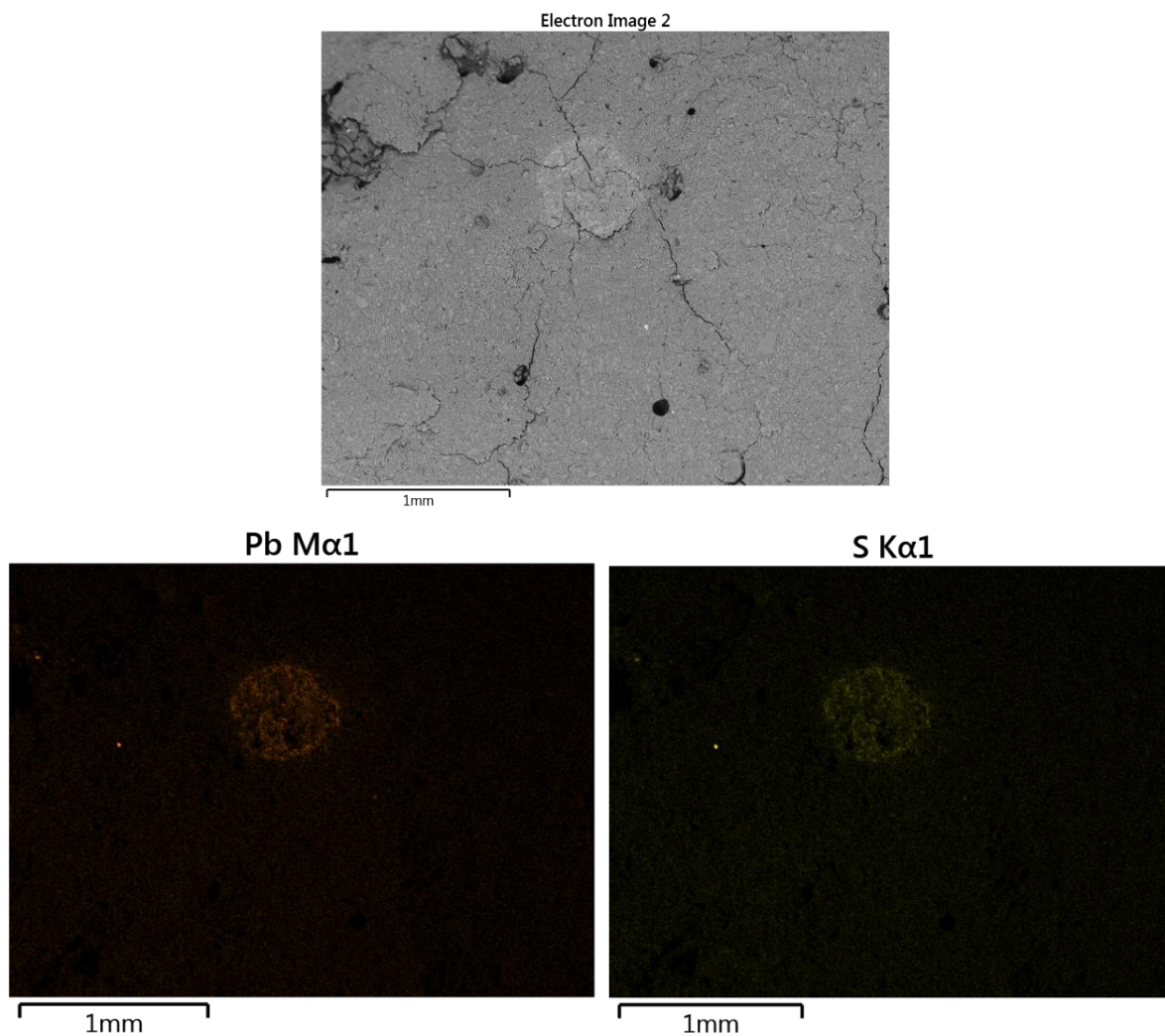
Jak je z Obr. 26a patrné, při aktivaci vysokopecní strusky pomocí sodného vodního skla se tvoří v celé struktuře mikrotrhliny. Jinak je struktura matric 6N_Pb kompaktní. Pomocí módu zpětně odražených elektronů (BSE) jsou také dobře pozorovatelné nezreagované částice strusky (některé z nich jsou zvýrazněny na obrázku). Mezi částicemi strusky v bodě „1“ byla provedena EDS analýza, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tab. 9. Poměr Ca/Si v tomto místě je 0,82. Je třeba podotknout, že u všech určených poměrů Ca/Si se jedná pouze o relativní určení poměru, kde uvažujeme, že veškerý vápník pochází z C-S-H gelu a není zde uvažován



Obr. 26:a)mikrostruktura vzorku 6N_Pb; b) detail místa se zvýšením obsahem olova

příspěvek kalcitu. Oblast s olovem (Obr. 26b) je také zobrazena pomocí BSE kde je sloučenina olova výrazně světlejší než okolní prostředí. V místě „A“ je kromě olova také vysoký obsah C, O a S (Tab. 10). Uhlík a síra jsou zde ve vyšším zastoupení než v sledovaných místech bez olova.

Dále bylo provedeno mapování snímku s kumulovaným výskytem olova (Obr. 27). V stejných místech, kde se kumuluje olovo se nachází i síra, a proto se dá domnívat, že spolu tvoří sloučeninu. Tato sloučenina je pravděpodobně nerozpustná ve vodě, což by potvrzovalo nízké koncentrace olova ve výluzích.



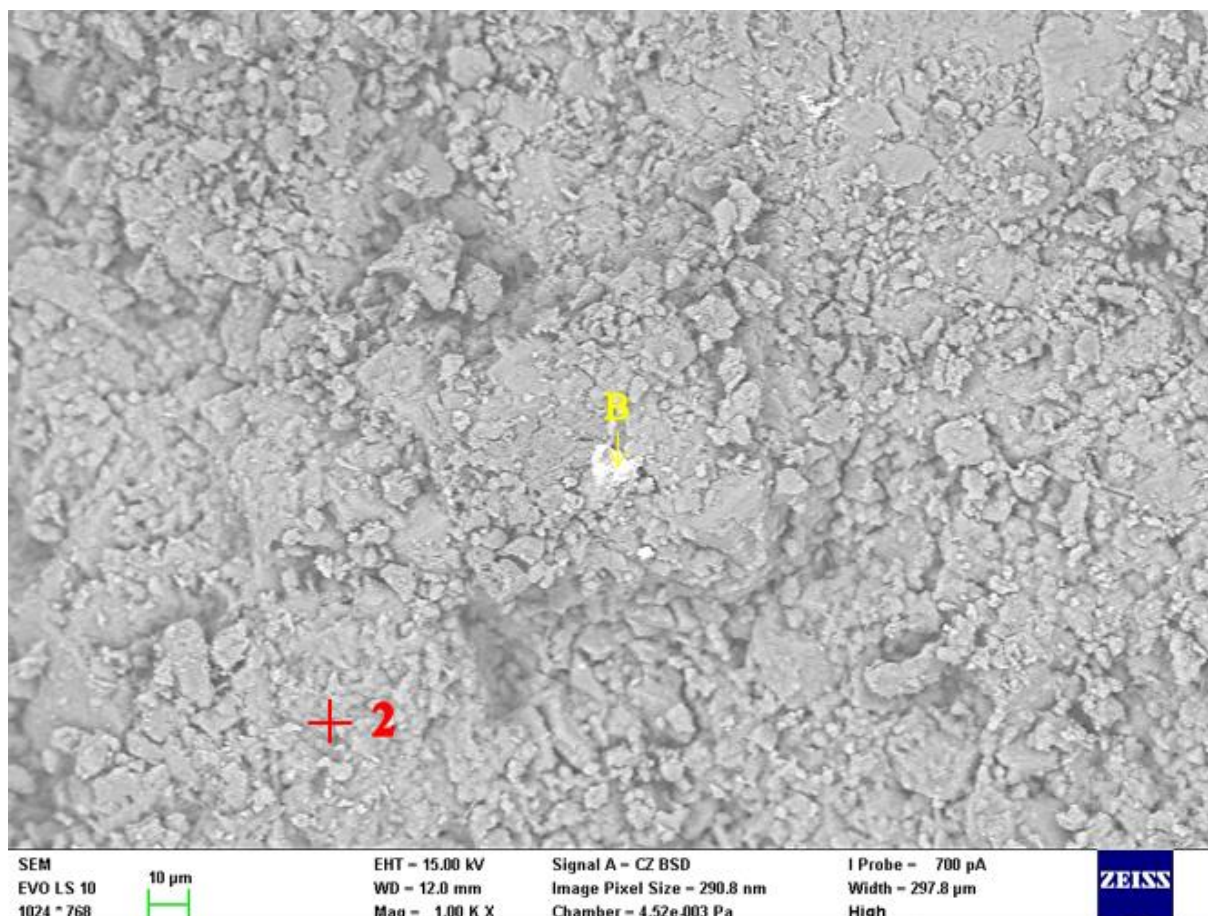
Obr. 27: Mapování vzorku 6N_Pb

Tab. 9: Prvková analýza ve vybraných místech SEM snímků

Vzorek		C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Pb	Ca/Si
6N_Pb	„1“	14,31	56,28	4,24	2,61	2,06	10,91	0,25	0,12	8,98	-	0,82
6NH_Pb	„2“	22,49	52,20	3,40	2,07	2,14	8,12	0,32	-	9,15	-	1,13
6KH_Pb	„3“	21,39	54,85	0,23	3,02	2,67	7,70	0,41	1,95	7,56	0,11	0,98
6NC_Pb	„4“	16,55	53,06	3,06	2,62	2,44	10,60	0,41	-	11,03	-	1,04
6K_Pb	„5“	-	66,52	0,32	3,21	2,6	11,42	-	2,36	12,51	1,06	1,10

Na Obr. 28 je zobrazena mikrostruktura pasty aktivované pomocí NaOH. Struktura se zdá být kompaktní, bez přítomnosti mikrotrhlinek. Dále je opět pozorován velký počet úplně nezreagovaných částic strusky. V místě „2“ byla provedena prvková analýza, z níž se dá usoudit, že poměr Ca/Si je vyšší, než to bylo u aktivace pomocí sodného vodního skla.

Uprostřed obrázku je možné pozorovat strukturu s olovem, ve které se kromě Pb ve velkém množství nacházejí prvky C a O.

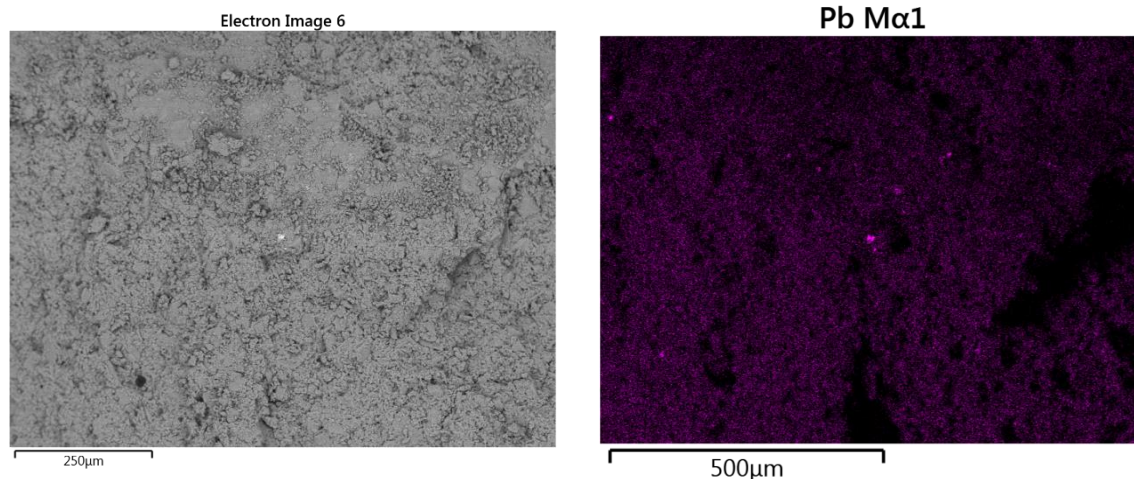


Obr. 28: SEM snímek vzorku 6NH_Pb

Tab. 10: Prvková analýza ve vybraných místech s olovem

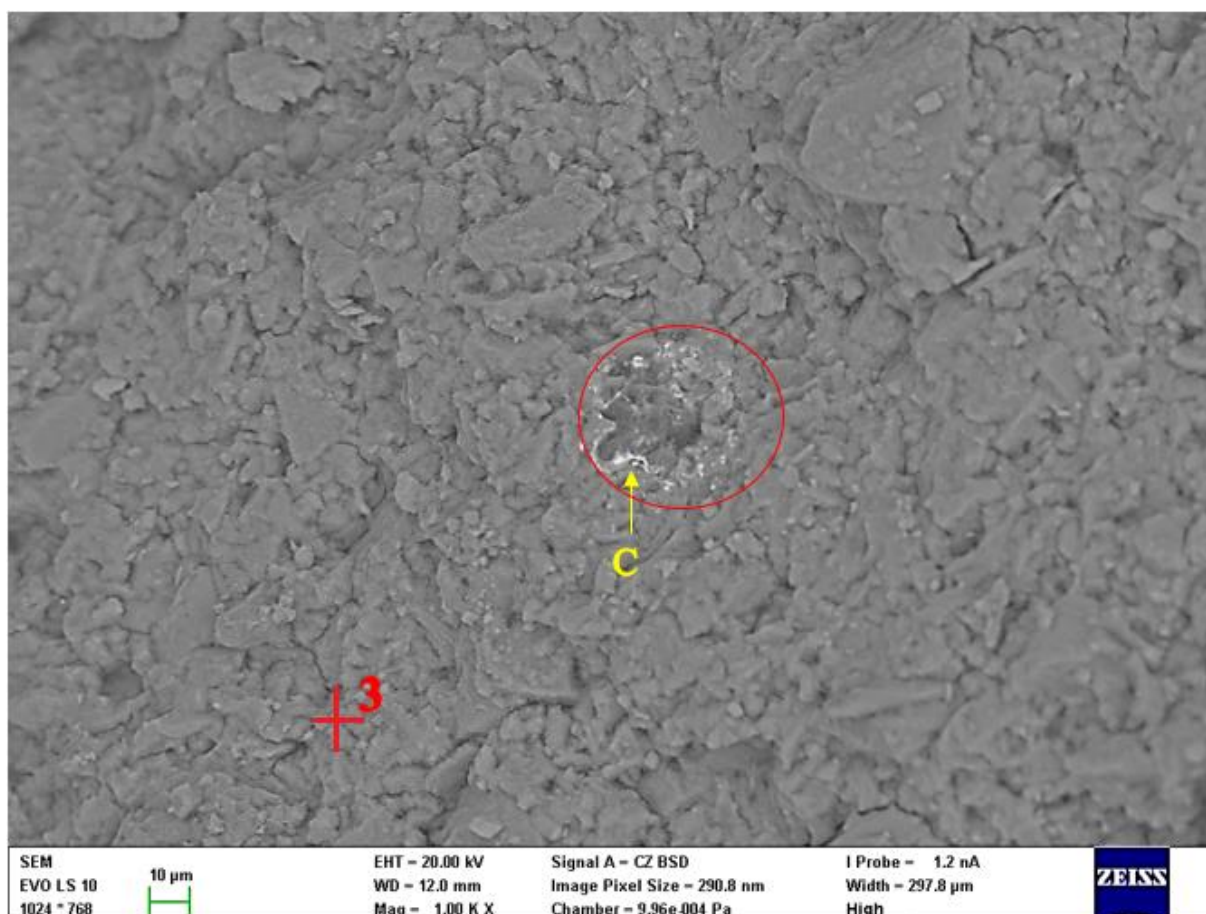
		C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Pb
6N_Pb	„A“	49,32	25,54	1,29	0,34	0,38	4,96	5,05	-	1,55	11,57
6NH_Pb	„B“	43,45	35,97	1,02	-	-	-	-	-	1,90	17,66
6KH_Pb	„C“	48,60	33,40	-	0,27	1,22	1,62	5,18		3,52	5,15
6NC_Pb	„D“	30,60	41,21	3,29	0,37	0,33	7,35	-	-	1,13	15,73
6K_Pb	„E“	-	61,64	0,26	1,78	1,68	13,86	-	3,43	7,19	10,16

Bylo provedeno mapování vybraného místa s olovem (Obr. 29) na vzorku aktivovaném pomocí NaOH. Ze snímku je patrné, že olovo je v matrici aktivované NaOH více rovnoměrně rozložené, než to bylo u matrice aktivované sodným vodním sklem.

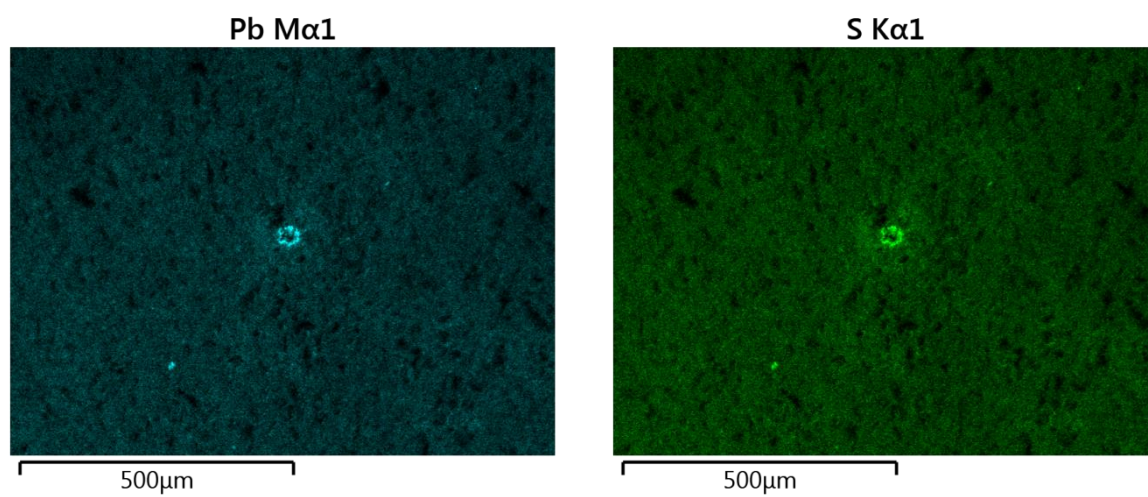


Obr. 29: Mapování Obr. 28

Vzorek aktivovaný KOH má taktéž kompaktní mikrostrukturu bez přítomnosti mikrotrhlinek (Obr. 30). Opět jsou viditelné úplně nezreagované částice strusky. Ve středu obrázku (zvýrazněné červeným oválem) se nachází oblast se zvýšeným výskytem olova. V bodě „C“ byla provedena prvková charakterizace místa s olovem a výsledky jsou uvedeny v Tab. 10. Atomové zastoupení síry je v tomto místě stejné jako zastoupení olova. Tento obrázek byl podroben i mapování (Obr. 31), které nám opět potvrdilo přítomnost síry na stejných místech, kde se vyskytovalo i olovo.

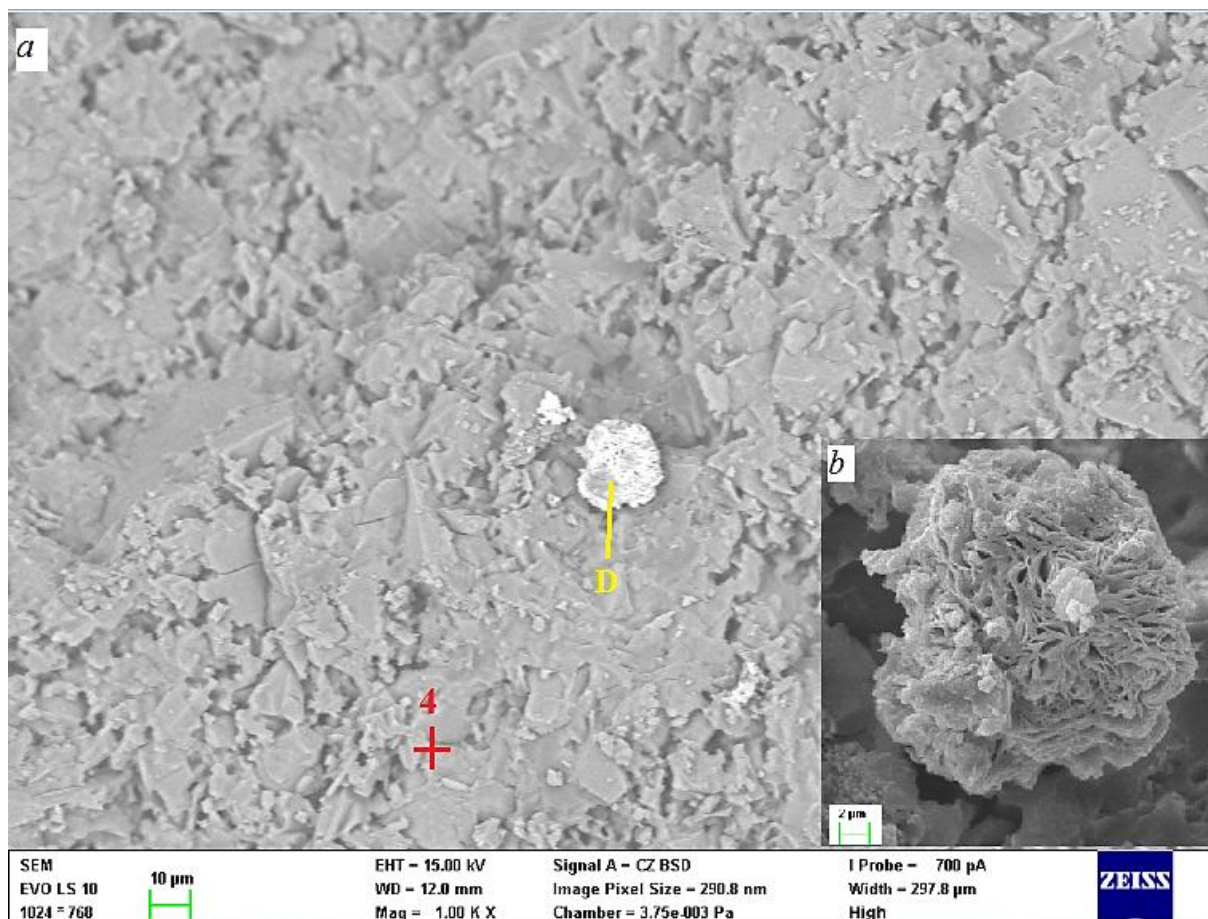


Obr. 30: SEM snímek vzorku 6KH_Pb

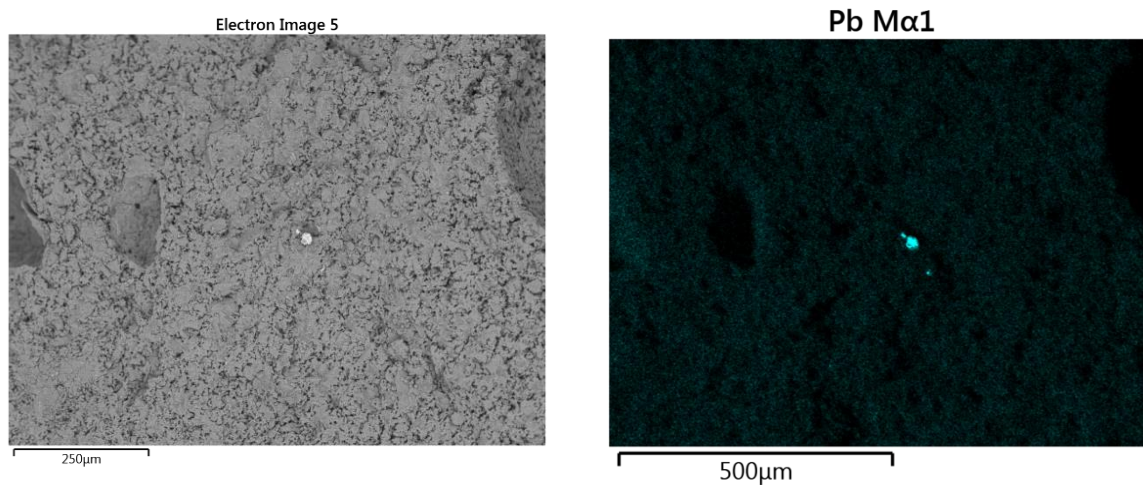


Obr. 31: Mapování vzorku 6KH_Pb

Struktura matrice aktivované uhličitanem sodným je zobrazena na Obr. 32. Poměr Ca/Si v místě „4“ byl 1,04. Dále je na snímku pozorována struktura s obsahem olova, jejíž detail je zobrazen na Obr. 32b. Na této struktuře byla v místě „D“ provedena EDX analýza, a kromě olova se zde nachází kyslík a uhlík ve vysokém zastoupení.

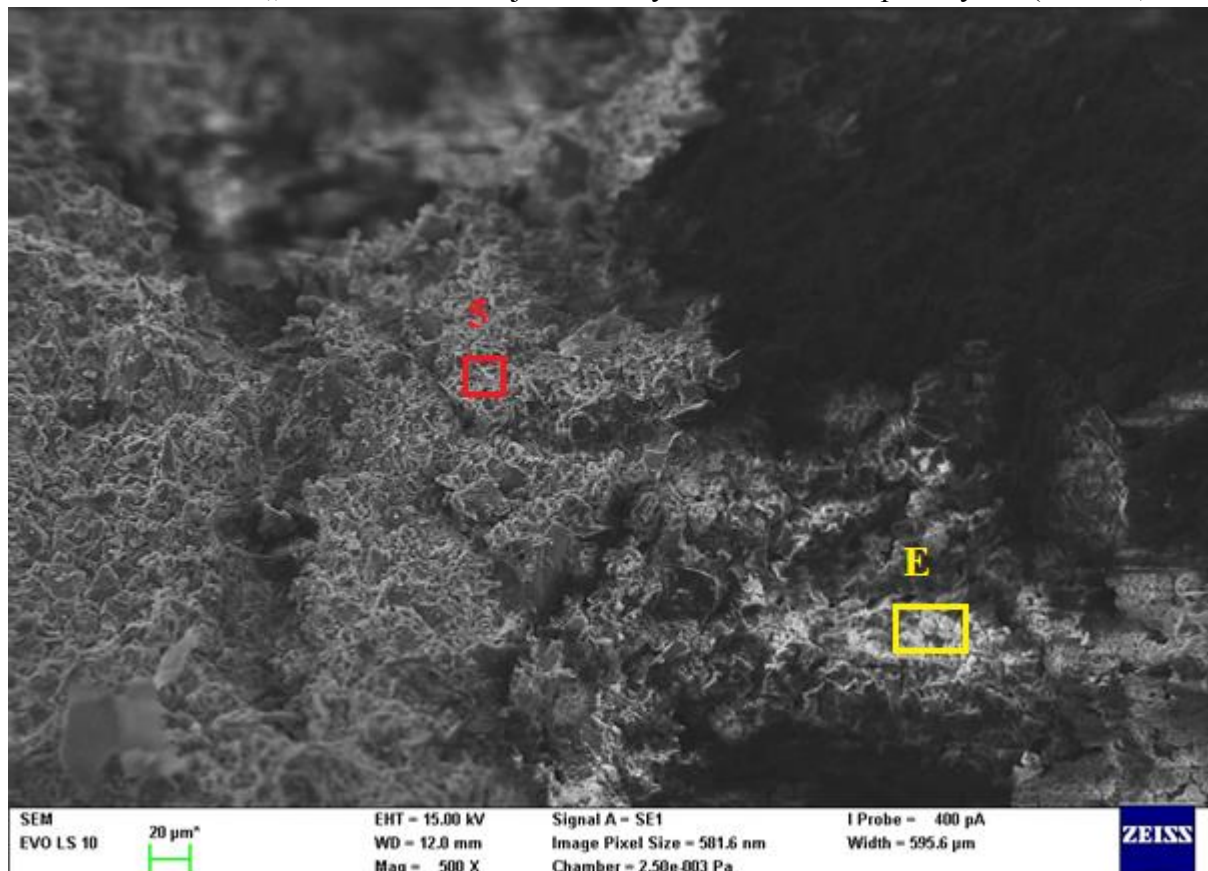


Obr. 32: SEM snímek vzorku 6NC_Pb



Obr. 33: Mapování Obr. 32

Vzorek 6K_Pb byl také podroben SEM analýze, viz Obr. 34. Byla taktéž provedena prvková analýza v místě „5“, výsledky jsou uvedeny v Tab. 9. Místo se zvýšením obsahem olova se nachází v oblasti „E“ a kromě olova je zde ve významném zastoupení kyslík (Tab. 10).



Obr. 34: SEM snímek matrice 6K_Pb

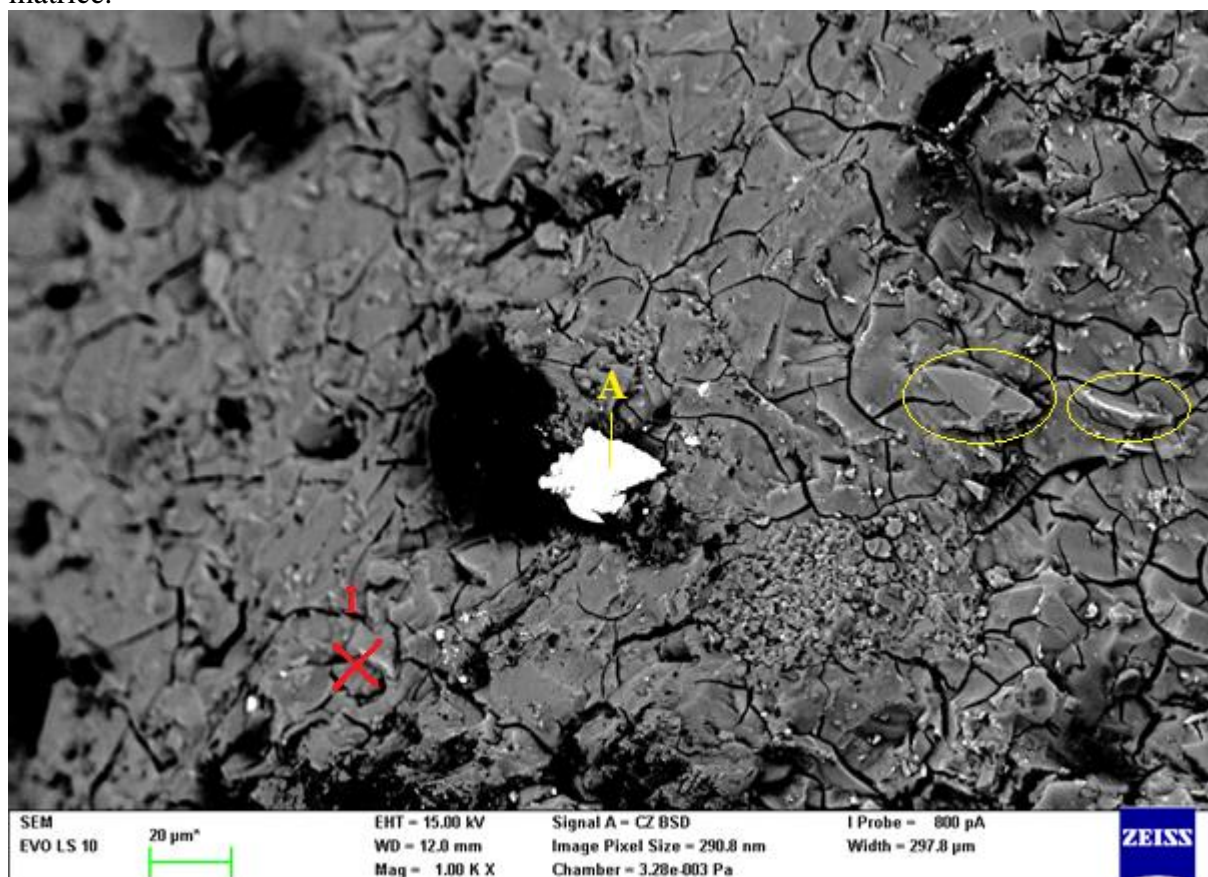
Z provedené SEM analýzy na vzorcích s přídávkem 1 hm. % Pb^{2+} plyne, že v někdy se v místech s kumulačním výskytem olova nachází i zvýšení obsah síry, která je jinak velmi rovnoměrně rozložena v matrici. Pomocí EDX analýzy bylo zjištěno, že se navíc v místech se zvýšeným obsahem olova nacházejí i prvky C a O. Je velice pravděpodobné, že olovo tvoří právě s tyto prvky (S, C, O) různé sloučeniny, které jsou velmi málo rozpustné nebo nerozpustné ve vodě. Zřejmě nebude vznikat jenom jedna sloučenina olova, ale v závislosti na pH pasty a použitém aktivátoru, mohou vznikat nerozpustné sloučeniny jako je například $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 nebo PbSO_4 [70].

4.9 SEM analýza matric s přídávkem Cu^{2+}

Na vybraných matricích s koncentrací aktivátoru 6 % M_2O ($\text{M}=\text{N}, \text{K}$) a přídávkem 1 hm. % Cu^{2+} ve formě trihydrátu dusičnanu měďnatého byla provedena analýza mikrostruktury pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Všechny snímky byly pořízeny na lomové ploše vzorků.

Na Obr. 35 je zobrazena mikrostruktura vzorku 6N_Cu. Na matrici aktivované sodným vodním sklem jsou patrné jemné mikrotrhliny po celé struktuře. Nepředpokládá se, že by byly vytvořené při přípravě vzorku na SEM analýzu, protože u ostatních sledovaných matric nebyly

tyto mikrotrhliny pozorovány. Zřejmě se tedy jedná o mikrotrhliny způsobené vysycháním matrice.



Obr. 35: Snímek vzorku 6N_Cu pořízený pomocí zpětně odražených elektronů

Na Obr. 35 je dále možné pozorovat nezreagované částice strusky. V bodě „1“ byla provedena EDX analýza, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tab. 11. Uprostřed obrázku na okraji póru se nachází místo se zvýšeným obsahem mědi. Výsledky prvkové analýzy v místě „A“ jsou uvedeny v Tab. 12, přičemž kromě mědi se tam nacházejí prvky: Ca, O, Si.

Rozložení mědi ve vzorku 6N_Cu je zobrazeno na Obr. 36, přičemž je zde pozorováno, že měď je rozložena po celé matici v určitých koncentracích, ale v některých místech se více kumuluje.

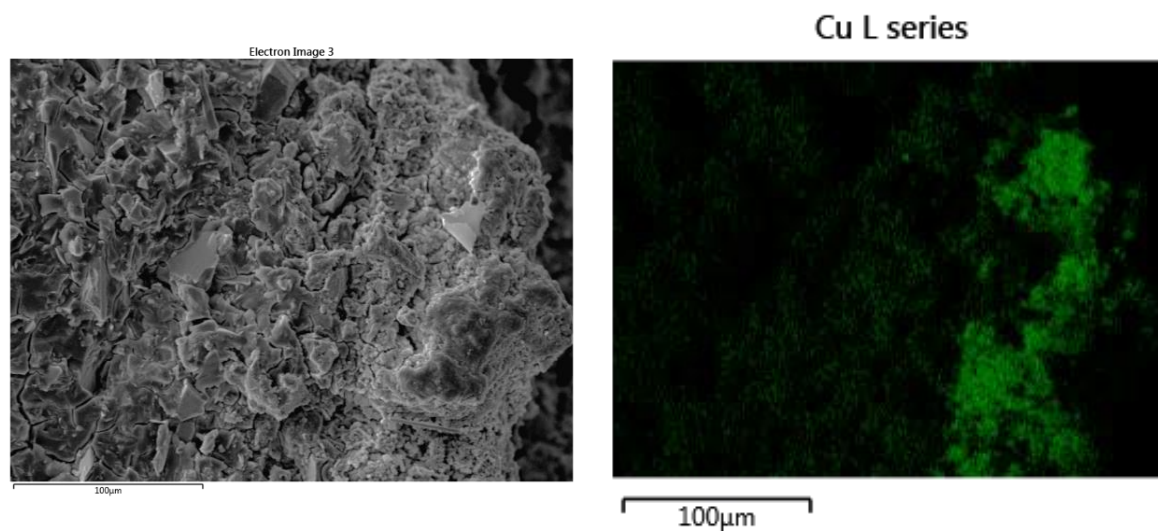
Tab. 11: Prvková analýza ve vybraných místech AAS

Vzorek		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Cu	Ca/Si
6N_Cu	„1“	67,95	5,2	2,67	2,35	11,98	0,31	8,73	-	0,69	0,73
6K_Cu	„2“	53,38	0,28	2,42	1,67	9,08	2,33	9,82	0,10	0,83	1,08
6NH_Cu	„3“	59,62	5,43	2,35	1,81	7,88	0,15	9,94	-	0,50	1,26
6KH_Cu	„4“	56,19	0,16	2,29	2,23	11,91	6,55	19,88	0,18	0,30	1,67

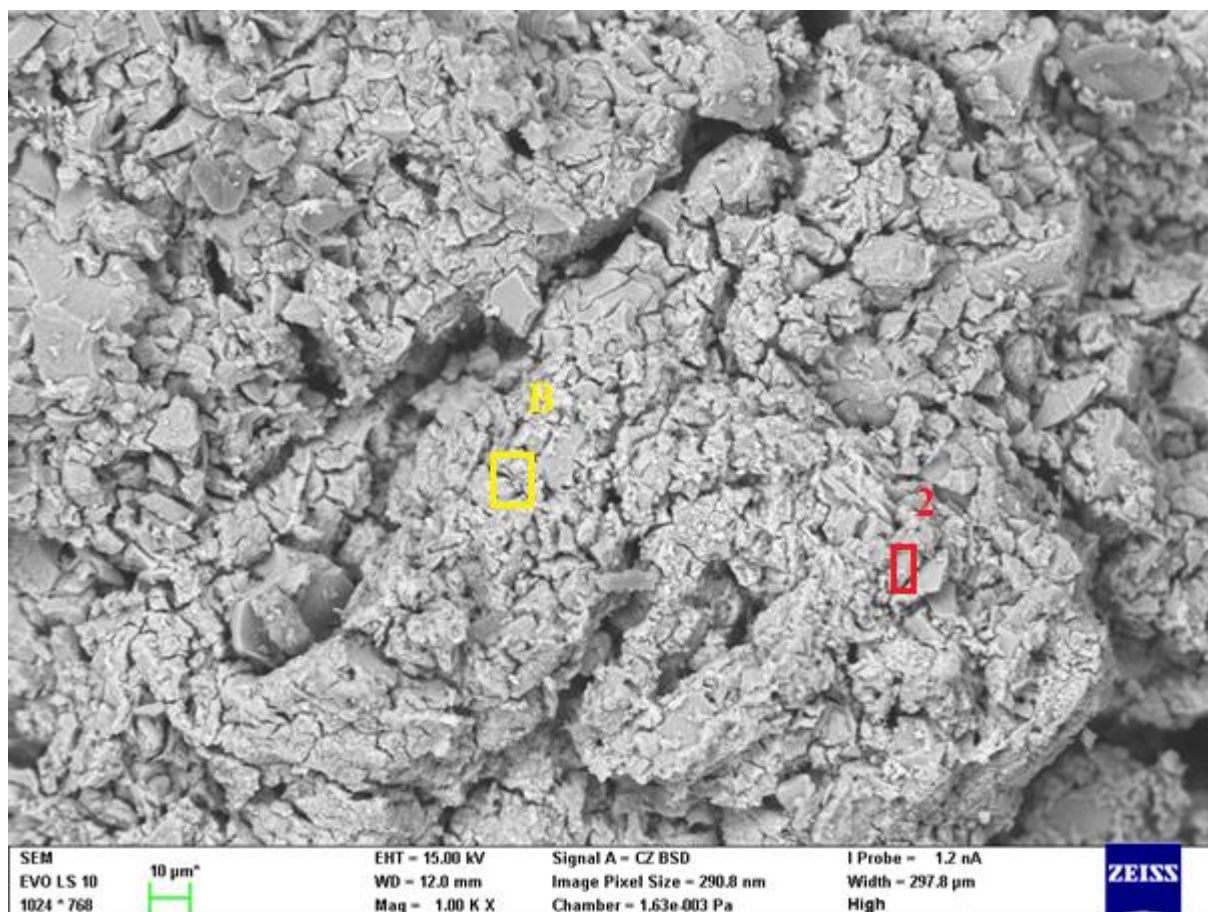
Tab. 12: Prvková analýzy v místech se zvýšením výskytem mědi

		C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Cl	Ca	Cu
6N_Cu	„A“	-	52,72	7,6	2,93	2,35	13,29	-	-	11,31	8,64
6K_Cu	„B“	18,73	52,61	-	2,4	2,05	10,13	-	-	8,69	3,48
6NH_Cu	„C“	-	61,89	9,54	-	-	0,72	-	5,31	1,22	20,34
6KH_Cu	„D1“	-	69,31	-	3,55	1,62	8,09	4,69	-	8,81	3,93
	„D2“	-	56,31	-	0,55	1,28	12,83	9,29	-	18,63	1,11

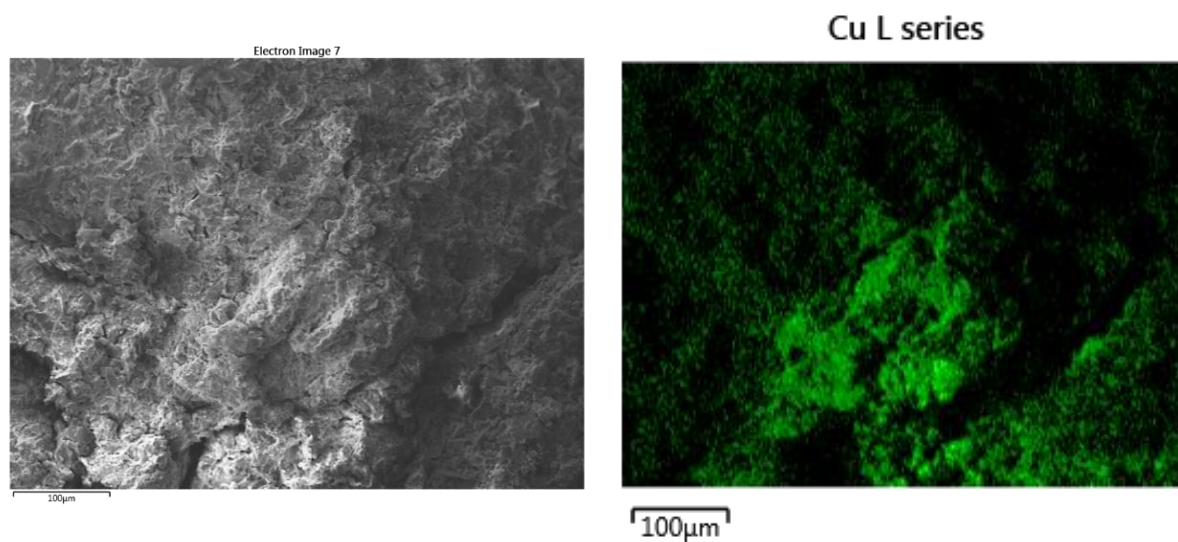
Mikrostruktura matrice aktivované draselným vodním sklem je zobrazena na Obr. 37. Struktura matrice je kompaktní s velkým počtem úplně nezreagovaných zrn strusky. Prvková analýza v místě „2“ je uvedena v Tab. 11 a v místě se zvýšením obsahem mědi („B“) v Tab. 12. Z mapování Obr. 37 je možné pozorovat rozložení mědi v matrici Obr. 38.



Obr. 36: Mapování matrice 6N_Cu



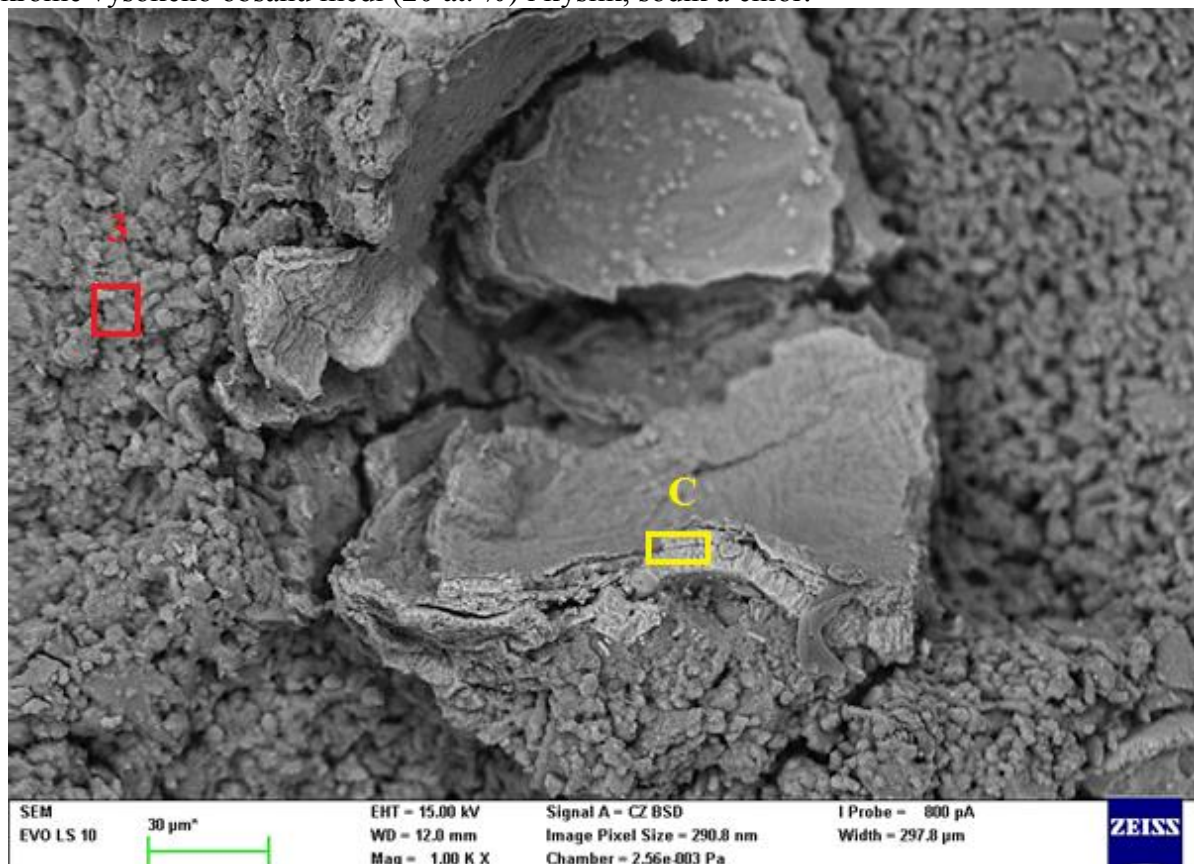
Obr. 37: Snímek vzorku 6K_Cu pořízený pomocí zpětně odražených elektronů



Obr. 38: Mapování snímku Obr. 37 (přibližně 500x)

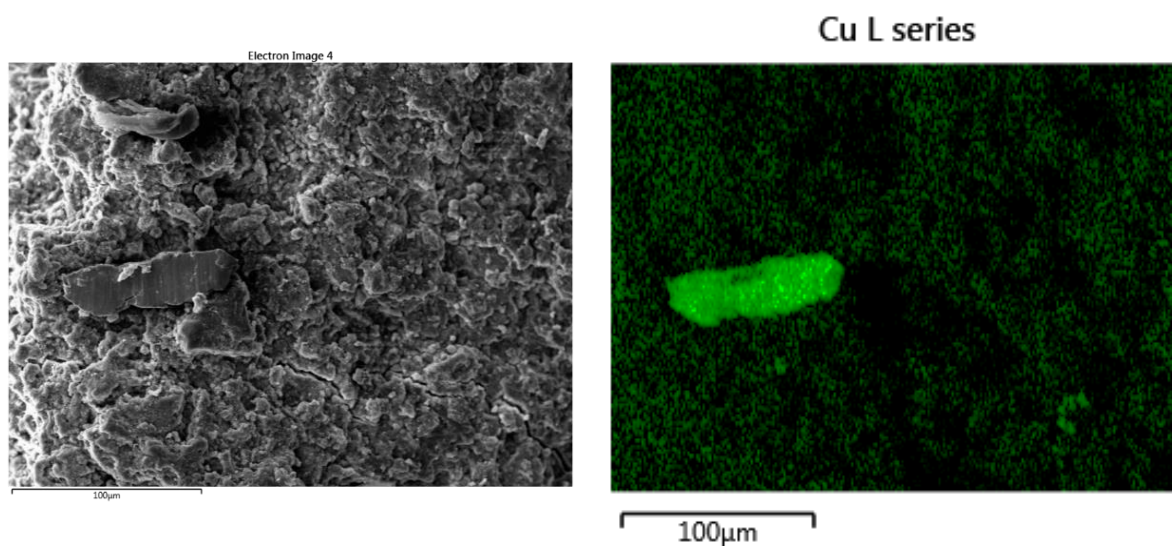
Matrice aktivovaná hydroxidem sodným měla také kompaktní strukturu, v níž byla měď většinou kumulovaná na určitých místech. Výsledky prvkové analýzy matrice jsou uvedeny v Tab. 11. Uprostřed Obr. 39 se nachází kumulovaná struktura s vysokým obsahem mědi, která

se nachází v póru. Prvková analýza provedena na hranách této struktury (místo „C“) potvrdila kromě vysokého obsahu mědi (20 at. %) i kyslík, sodík a chlor.



Obr. 39: SEM analýza mikrostruktury matrice 6NH_Cu

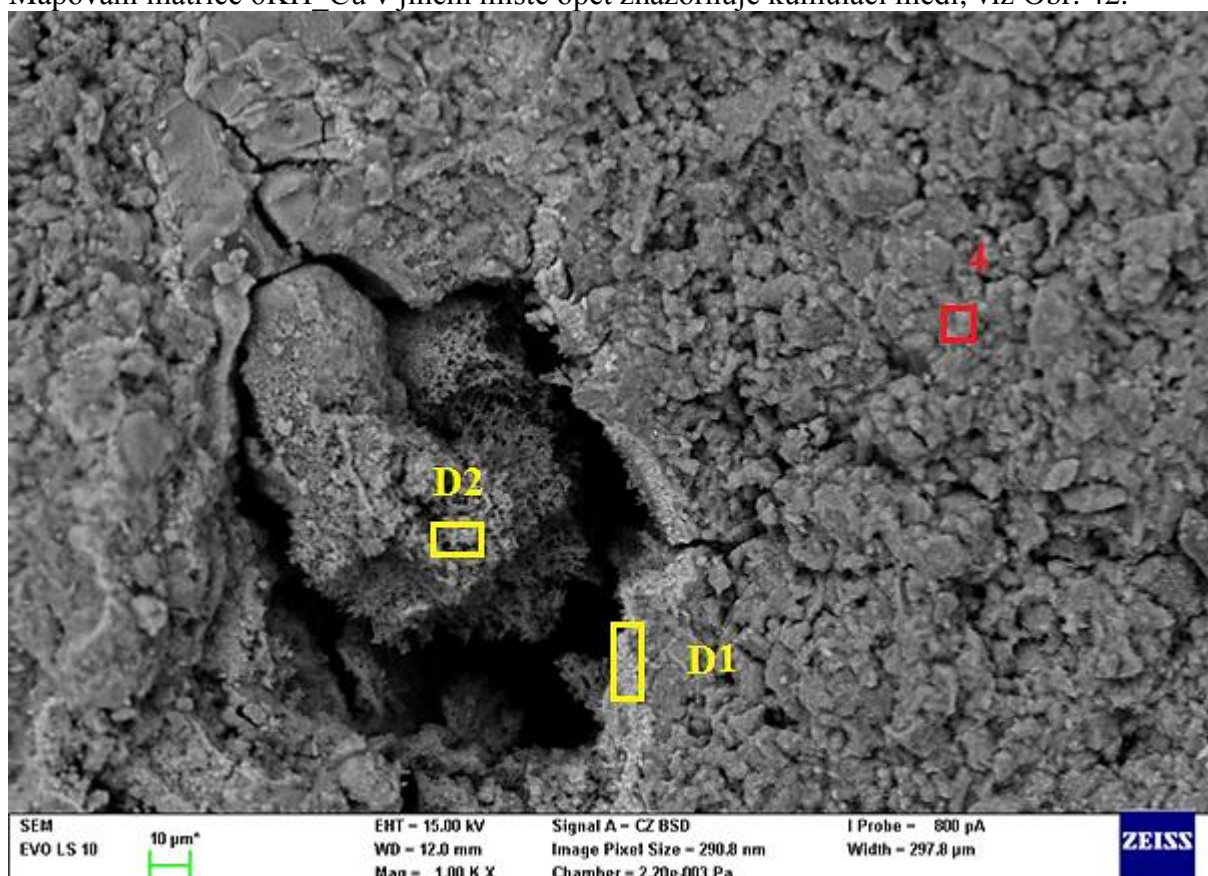
Dále bylo na vzorku 6NH_Cu provedeno mapování, které je zobrazené na Obr. 40.



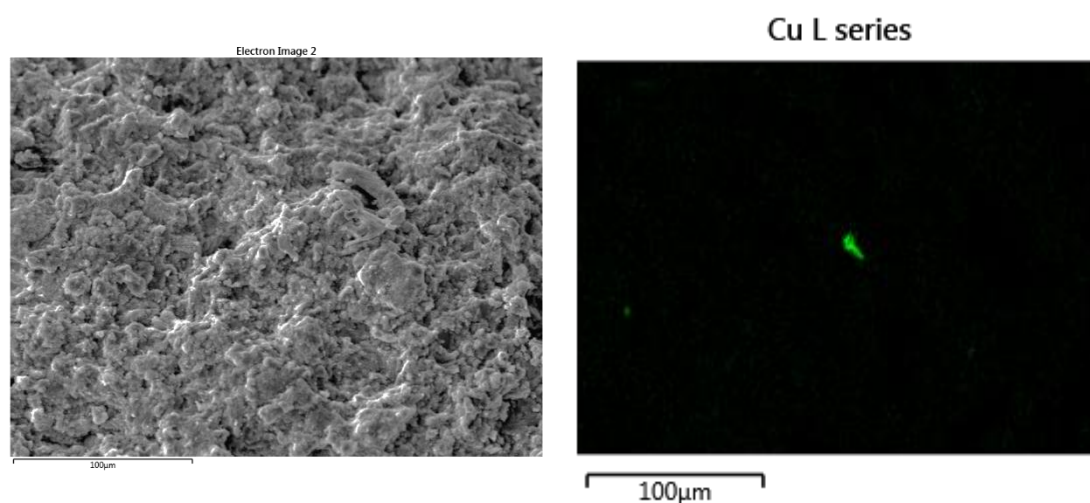
Obr. 40: Mapování vzorku 6NH_Cu

Mikrostruktura matrice 6KH_Cu je velice kompaktní, přičemž i tady jsou pozorovány nezreagované částice strusky. Prvková analýza matrice byla provedena v místě „4“ a její

výsledky jsou v Tab. 11. Kolem struktury, která se nachází v póru (Obr. 41) je zaznamenán zvýšený výskyt mědi. Výsledky prvkové analýzy z tohoto místa jsou uvedeny v Tab. 13. Mapování matrice 6KH_Cu v jiném místě opět znázorňuje kumulaci mědi, viz Obr. 42.



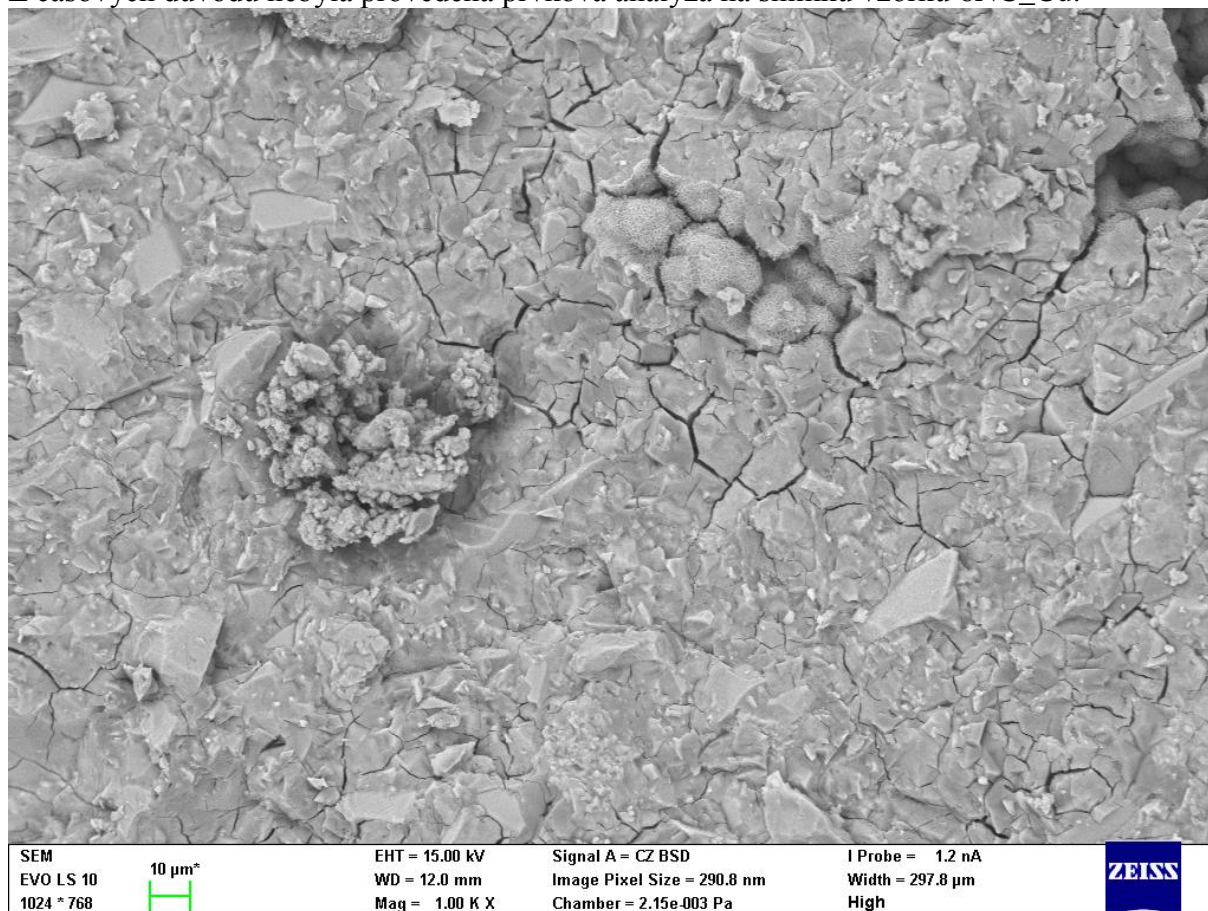
Obr. 41: SEM snímek matrice 6KH_Cu



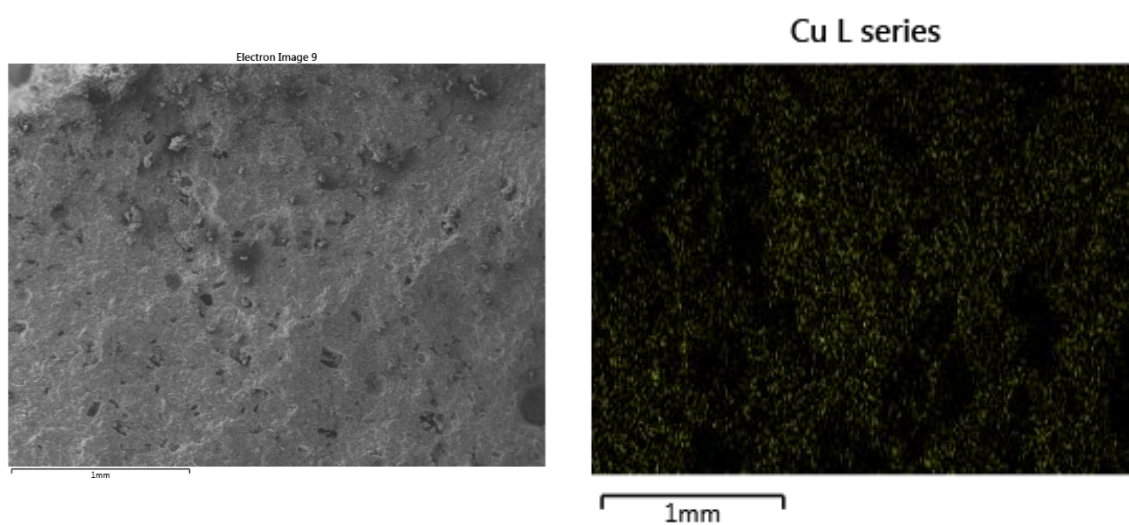
Obr. 42: Mapování vzorku 6KH_Cu

Nejvíce byla přidavkem Cu^{2+} ovlivněna mikrostruktura matrice aktivované uhlíčitánem sodným viz *Obr. 43*. Ve struktuře bylo pozorováno velké množství pórů, v kterých se nacházely

i struktury s přítomností mědi. Dále byly v oblastech pórů pozorovány i mikrotrhliny. Z mapování matrice 6NC_Cu je vidět celkem rovnoměrné rozložení mědi v matrici Obr. 44. Z časových důvodu nebyla provedena prvková analýza na snímku vzorku 6NC_Cu.



Obr. 43: SEM snímek vzorku 6NC_Cu

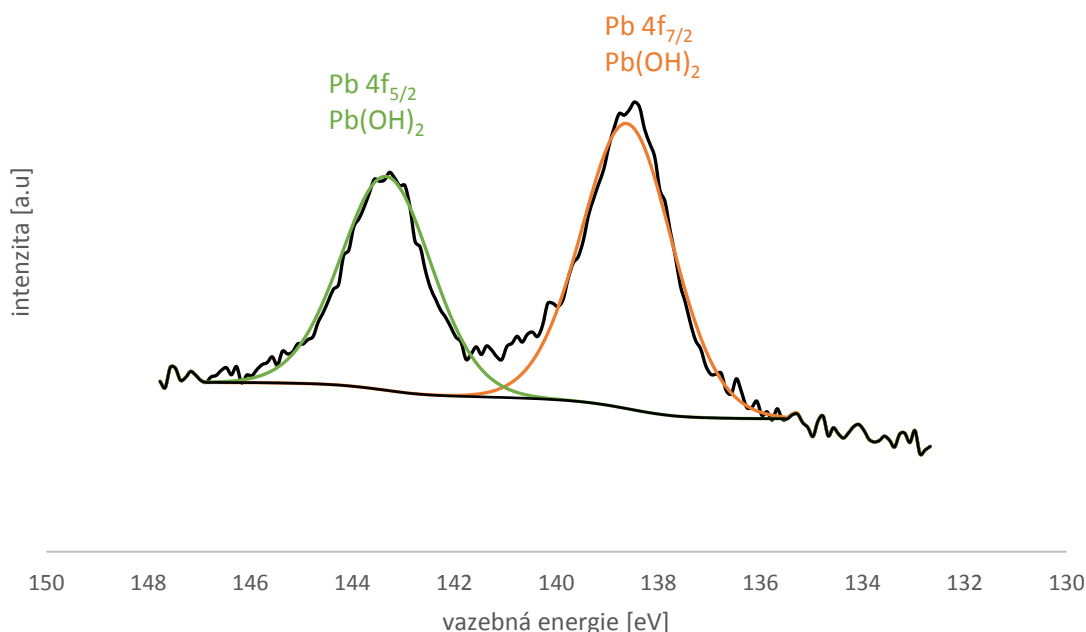


Obr. 44: Mapování vzorku 6NC_Cu

Celkově se dá ze SEM snímků a prvkové analýzy usoudit, že měď se ve velmi malých koncentracích nachází rozložená po celé struktuře matrice, avšak ve velkém množství je často kumulovaná v pórech. Pravděpodobně zde vytváří nerozpustné sloučeniny, které by potvrzovaly nízké koncentrace mědi ve výluzích.

4.10 XPS analýza vzorků s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+}

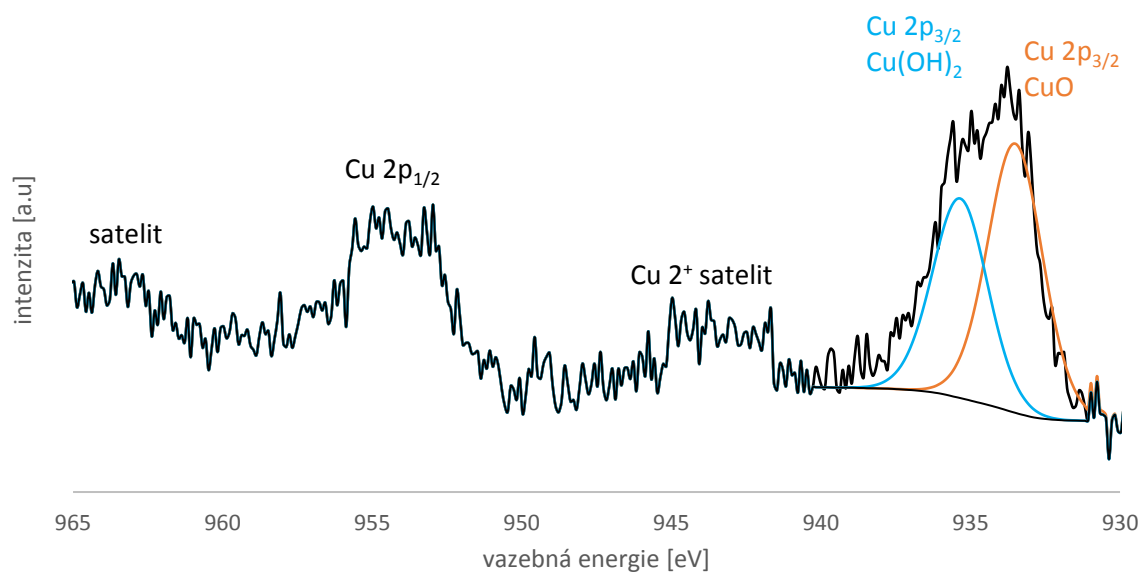
Výsledky z XPS analýzy vzorků 6N_Pb a 6NH_Cu ukazují v jakém oxidačním a chemickém stavu se nacházejí zkoumané prvky Pb a Cu. V případě olova je v spektru s vysokým rozlišením (Obr. 45) naměřena vazebná energie 138,61 eV, která odpovídá Pb 4f_{7/2} v Pb(OH)₂ a vazebná energie 143,33 eV odpovídající Pb 4f_{5/2} v Pb(OH)₂.



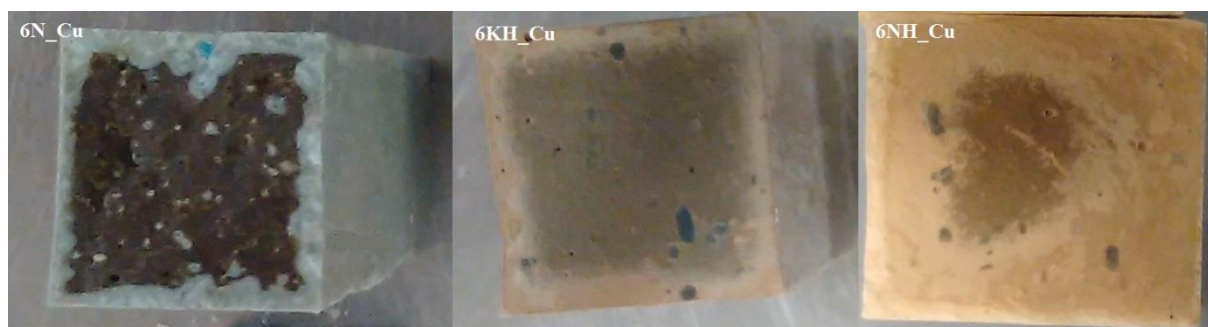
Obr. 45: XPS spektrum Pb ve vzorku 6N_Pb

V XPS spektru Cu jsou pozorovány dvě rozdílné oxidační stavy, viz Obr. 46. První, s hodnotou vazebné energie 935,35 eV, přináležejí Cu 2p_{3/2} v Cu(OH)₂. Druhý naměřený pík s vazebnou energií 933,50 eV přináležejí Cu 2p_{3/2} v CuO. Dále jsou v XPS spektru Cu přítomné takzvané „shake-up“ satelitní píky. Satelitních píky vznikají, když emitující fotoelektron interaguje s valenčním elektronem a excituje jej na vyšší energetickou hladinu.

Černý oxid mědnatý byl vizuálně pozorován i na lomových plochách matric z AAS aktivované hydroxidy (NaOH a KOH), viz Obr. 47, zatímco na lomových plochách matric aktivovaných vodním sklem byly pozorovány jenom modře zbarvené struktury.



Obr. 46: XPS spektrum Cu ve vzorku 6NH_Cu



Obr. 47: Lomové plochy vzorků AAS dopované 1 hm. % Cu^{2+}

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala vlivem různých typů alkalických aktivátorů na imobilizaci těžkých kovů (Pb^{2+} a Cu^{2+}) v alkalicky aktivované vysokopecní strusce.

V prvotní fázi byla hledaná nejvhodnější koncentrace alkalických aktivátorů na základě mechanických vlastností. Celkem bylo použito pět aktivátorů, a to sodné vodní sklo, draselné vodní sklo, 50% roztok NaOH, 50% roztok KOH a uhličitán sodný. Mechanické pevnosti klesaly v závislosti na použitém aktivátoru v řadě: $\text{K}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH/NaOH}$. Dále bylo zjištěno, že v přítomnosti kationtu K^+ z alkalického aktivátoru se vytváří o trochu pevnější struktura než u kationtu Na^+ . Mechanické pevnosti v závislosti na koncentraci aktivátorů rostly téměř u všech vzorků jenom zhruba do koncentrace 6–8 % M_2O , pak při vyšších koncentracích byl zaznamenán pokles mechanických pevností. Tento pokles byl způsoben značnou tvorbou výkvětů. Výsledná koncentrace, která se pak použila u všech aktivátorů pro imobilizaci 1 hm. % Pb^{2+} a Cu^{2+} byla 6 % M_2O ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). U sodného vodního skla a hydroxidu sodného byly ještě navíc použity krajní koncentrace 2 % a 10 % Na_2O .

Přídavek 1 hm. % Pb^{2+} a 1 hm. % Cu^{2+} měl negativní vliv na vývoj pevností v tlaku a také došlo k zpomalení hydratace. Tento negativní efekt mohl být způsoben i značným množstvím dusičnanů, které se spolu s těžkými kovy dostaly do matrice, protože těžké kovy byly přidávány ve formě svých rozpustných dusičnanových solí. Pokles pevností po 28 dnech zrání se pohyboval kolem 10–20 % u matric s obsahem Pb^{2+} a u matric s přídavkem Cu^{2+} byl pozorován 15–50% pokles pevností v tlaku v závislosti na použitém aktivátoru.

I přes pokles pevností vykazovaly matrice z AAS nezávisle na použitém aktivátoru vysokou míru imobilizace obou kovů (>99 %). U olova se sledovalo také, jaký vliv měl přídavek olova v roztoku a jaký v pevné formě dusičnanu. Při přídavku olova v roztoku (rozpuštěný dusičnan olovnatý v záměsové vodě) došlo k rovnoměrnějšímu rozložení olova ve struktuře, což způsobilo nepatrně lepší míru imobilizace. Rozdíly koncentrací olova ve výluhu mezi jednotlivými aktivátory byly v desetinách až jednotkách $\mu\text{g/l}$. Matrice aktivované sodným vodním sklem vykazovaly nepatrně vyšší koncentrace olova ve výluzích, avšak stále se jednalo o velmi nízké koncentrace.

Koncentrace mědi ve výluzích byla taktéž velice nízká a nebyla prokázána jasná závislost míry imobilizace na typu aktivátoru. U vzorků 10N_Cu byly na povrchu vysrážené modré mědnaté oblasti, avšak u těchto matric nebyla zaznamenána zvýšená koncentrace mědi ve výluzích. Muselo se tedy jednat o nerozpustnou sloučeninu mědi.

Z výsledků výluhů lze tedy usoudit, že imobilizace Pb^{2+} a Cu^{2+} v alkalicky aktivované strusce nezávisí na použitém typu a koncentraci aktivátoru. Pravděpodobně vlivem alkalického prostředí přecházejí oba kovy do svých nerozpustných nebo málo rozpustných sloučenin a jsou tak chemicky stabilizovány ve struktuře AAS.

Pro pochopení způsobu inhibice byly vybrané matrice podrobeny analytickým metodám (XRD, FTIR, SEM, XPS). Pomocí rentgenové difrakce byly u všech použitých typů aktivátorů pozorovány krystalické fáze akermanit-gehlenit, merwinit a kalcit, které pocházely z nezreagovaných částic strusky. Jako vedlejší hydratační produkt alkalické aktivace se ještě ve všech matricích vyskytoval hydrotalcit. V matrici aktivované hydroxidem sodným byla metodou XRD potvrzena přítomnost tobermoritu. Gaylussit, jako vedlejší produkt alkalické

aktivace vysokopecní strusky aktivované uhličitánem sodným, byl také potvrzen XRD. Kromě běžně se vyskytujících krystalických fází v AAS nebyly rozpoznány žádné nové krystalické fáze po přidavku těžkých kovů do struktury AAS. Mohlo to být způsobeno tím, že kovy byly přidány v relativně nízké koncentraci (1 hm. % z celkové hmotnosti strusky) nebo byly zabudované v amorfnní struktuře.

FTIR spektroskopii byly u všech vzorků identifikované absorpční píky patřící hlavnímu hydratačnímu produktu AAS – semi-krystalickému C-A-S-H gelu. U vzorků s přidavkem Pb^{2+} a Cu^{2+} byl navíc zaznamenán absorpční pík při 1384 cm^{-1} , který přísluší dusičnanové skupině.

Z provedené SEM analýzy na vzorcích s přidavkem 1 hm. % Pb^{2+} plyne, že při některých matricích v místech s kumulačním výskytem olova se nachází i zvýšený obsah síry, která je jinak velmi rovnoměrně rozložena v matrici. Pomoci EDX analýzy bylo zjištěno, že se navíc v místech se zvýšeným obsahem olova nacházejí i prvky C a O. Je velice pravděpodobné, že olovo tvoří právě s těmito prvky (S, C, O) různé sloučeniny, které jsou velmi málo rozpustné nebo nerozpustné ve vodě. Zřejmě nebude vznikat pouze jeden typ sloučeniny olova, ale v závislosti na pH pasty a použitém aktivátoru, mohou vznikat různé nerozpustné sloučeniny.

Z mapování matric dopovaných mědi bylo zjištěno, že měď je rozložena ve velmi nízkých koncentracích po celé struktuře matric, avšak častokrát je kumulovaná v pórech nebo jiných nepravidelnostech matrice.

Nakonec bylo pomoci XPS analýzy potvrzeno, že během alkalické aktivace vysokopecní strusky vznikají nerozpustné sloučeniny olova a mědi. U matric dopovaných olovem (6N_Pb) byla potvrzena přítomnost nerozpustného $\text{Pb}(\text{OH})_2$. V struktuře matric dopovaných mědi (6NH_Cu) byly potvrzeny sloučeniny CuO a $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Alkalický aktivované materiály by mohly v budoucnosti nahradit portlandský cement v solidifikační technologii. V porovnání s portlandským cementem vykazují lepší míru imobilizace těžkých kovů a nebezpečných odpadů. Jejich nevýhodu však je nedostatečně ověřená dlouhodobá stabilita, která může být zřejmě i odlišná při jiném typu aktivátoru. Tato oblast by mohla být předmětem dalšího výzkumu.

6 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] PURDON, A.O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun.* 1940, (59), 191-202.
- [2] Glukhovsky, V.D., Pashkov, I.A., Yavorsky, G.A.: New building material in Russian, *Bulletin of Technical Information, GlavKievStroy*, Kiev, 1957
- [3] EDITED BY JOHN L. PROVIS, JANNIE S. J. VAN DEVENTER., edited by John L. Provis, Jannie S. J. van Deventer. *Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM* [online]. Aufl. 2014. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014 [cit. 2016-12-01]. ISBN 978-940-0776-722.
- [4] DAVIDOVITS, Joseph. *Geopolymer: Chemistry & applications*. 2nd edition. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008. ISBN 2-9514820-1-9.
- [5] GARCIA-LODEIRO, I., A. PALOMO a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* [online]. Elsevier, 2015, 2015, , 19-47 [cit. 2019-02-02]. DOI: 10.1533/9781782422884.1.19. ISBN 9781782422761. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500022>
- [6] ABDULLAH, Mohd Mustafa Al Bakri, Liew Yun MING, Heah Cheng YONG a Muhammad Faheem Mohd TAHIR. Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. *Cement Based Materials* [online]. InTech, 2018, 2018-10-10 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.5772/intechopen.74438. ISBN 978-1-78984-153-4. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/cement-based-materials/clay-based-materials-in-geopolymer-technology>
- [7] GARCIA-LODEIRO, I., A. PALOMO a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* [online]. Elsevier, 2015, 2015, , 49-73 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1533/9781782422884.1.49. ISBN 9781782422761. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422761500034>
- [8] PALACIOS, M. a F. PUERTAS. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**(7), 1358-1367 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.014. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460400451X>
- [9] SHI, Caijun, P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes* [online]. London, 2006 [cit. 2018-12-02]. ISBN 04-157-0004-3.
- [10] BURCIAGA-DÍAZ, Oswaldo, José Iván ESCALANTE-GARCÍA a M. RIGAUD. Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag: effect of cations from silicate activators. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(12), 3939-3948 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1111/jace.12620. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12620>
- [11] GEBREGZIABIHER, Berhan S., Robert THOMAS a Sulapha PEETHAMPARAN. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2015, **55**, 91-102 [cit. 2019-02-23].

- DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.001. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514001553>
- [12] WANG, Shao-Dong, Karen L. SCRIVENER, M.T BLANCO-VARELA, J.S. DOLADO, A. RICO a J. RODRÍGUEZ. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, **25**(3), 561-571 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00045-E. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469500045E>
- [13] GEBREGZIABIHER, Berhan Seium, Robert J. THOMAS a Sulapha PEETHAMPARAN. Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders. *Construction and Building Materials* [online]. 2016, **113**, 783-793 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.098. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061816303944>
- [14] LI, Chao, Henghu SUN, Longtu LI, J.S. DOLADO, A. RICO a J. RODRÍGUEZ. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, **40**(9), 1341-1349 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>
- [15] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO, J.S. DOLADO, A. RICO a J. RODRÍGUEZ. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2011, **31**(12), 2043-2056 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221911002159>
- [16] MYERS, Rupert J., Susan A. BERNAL, Rackel SAN NICOLAS a John L. PROVIS. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* [online]. 2013, **29**(17), 5294-5306 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1021/la4000473. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/la4000473>
- [17] PUERTAS, F.;fernandez-jimenez. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(1) [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00254-0. ISSN 0008-8846.
- [18] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana, Francisca PUERTAS, Isabel SOBRADOS a Jesús SANZ. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, **86**(8), 1389-1394. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>
- [19] BEN HAH, M., G. LE SAOUT, F. WINNEFELD a B. LOTHENBACH. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(3), 301-310. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.016. ISSN 00088846. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002590>

- [20] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana, Francisca PUERTAS, Isabel SOBRADOS a Jesús SANZ. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Westerville, Ohio: American Ceramics Society, 2003, **86**(8), 1389-1394 [cit. 2018-10-27]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x. ISSN 0002-7820.
- [21] TÄNZER, Ricarda, Yu JIN a Dietmar STEPHAN. Alkali activated slag binder: effect of cations from silicate activators. *Materials and Structures* [online]. 2017, **50**(1) [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1617/s11527-016-0961-y. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-016-0961-y>
- [22] BERNAL, Susan A., John L. PROVIS, Rupert J. MYERS, Rackel SAN NICOLAS a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures* [online]. 2015, **48**(3), 517-529 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1617/s11527-014-0412-6. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0412-6>
- [23] KOVTUN, Maxim, Elsabe P. KEARSLEY a Julia SHEKHOVTSOVA. Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, **72**, 1-9 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.014. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884615000563>
- [24] DURAN ATIŞ, Cengiz, Cahit BILIM, Özlem ÇELİK a Okan KARAHAN. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2009, **23**(1), 548-555 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.011. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002486>
- [25] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., J.G. PALOMO a F. PUERTAS. Alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, **29**(8), 1313-1321 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00154-4. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699001544>
- [26] AYDIN, Serdar a Bülent BARADAN. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2014, **57**, 166-172 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.10.001. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813005660>
- [27] Lithium hydroxide. *PubChem* [online]. [cit. 2018-11-11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3939#section=Solubility>
- [28] Sodium hydroxide. *PubChem* [online]. [cit. 2018-11-11]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_hydroxide#section=Solubility
- [29] Potassium hydroxide. *PubChem* [online]. [cit. 2018-11-11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14797#section=Solubility>
- [30] Hydroxid sodný. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-11-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxid_sodn%C3%BD

- [31] Vodní sklo. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2019-01-28]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Vodn%C3%AD_sklo
- [32] Základní informace o vodním skle. In: *Vodní sklo* [online]. Comerto, 2016 [cit. 2018-12-27]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-o-vodnim>
- [33] Sodium carbonate. *PubChem* [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2019-01-16]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_carbonate#section=Top
- [34] Sodium carbonate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate
- [35] BILIM, Cahit, Okan KARAHAN, Cengiz Duran ATIŞ a Serhan İLKENTAPAR. *Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions* [online]. 2013, **44**, 540-547 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.08.049. ISSN 02613069. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912005882>
- [36] TCHOUNWOU, Paul B., Clement G. YEDJOU, Anita K. PATLOLLA a Dwayne J. SUTTON. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* [online]. Basel: Springer Basel, 2012, 2012-4-24, , 133-164 [cit. 2019-05-05]. Experientia Supplementum. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6. ISBN 978-3-7643-8339-8. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [37] Copper. In: *Encyclopædia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, 13. 01. 2019 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/copper>
- [38] Copper. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-02-02]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper>
- [39] Lead. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Lead>
- [40] GROBBEL, Lizzie a Zhijie Wang WANG. A Review of Stabilization/Solidification (S/S) Technology for Waste Soil Remediation. In: *Geoengineer* [online]. Elxis s.a. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.geoengineer.org/education/web-based-class-projects/geoenvironmental-remediation-technologies/stabilization-solidification?showall=1&limitstart=>
- [41] VONDRUŠKA, Milan. Stabilizace a solidifikace: aneb Jak zneškodnit nebezpečné odpady. *Vesmír*: 17. 2. 2005 | *Vesmír* 84, 89, 2005/2. 2005, (84), 89-95. [cit. 2019-04-29] ISSN 1214-4029 . Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2005/cislo-2/stabilizace-solidifikace.html>
- [42] KAFKA, Zdeněk a Josef VOŠICKÝ. CHEMICKÁ STABILIZACE NEBEZPEČNÝCH SLOŽEK V PRŮMYSLOVÝCH ODPADECH. *Chemické listy*. 1998, **1998**(92), 789-793. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf

- [43] Vyhláška č. 294/2005 Sb.: Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. 2005.
- [44] ZHANG, Jianguo, John L. PROVIS, Dingwu FENG a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Geopolymers for immobilization of Cr⁶, Cd², and Pb². *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **157**(2-3), 587-598 [cit. 2016-12-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.053. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408000691>
- [45] ZHANG, Yunsheng, Wei SUN, Wei SHE a Guowei SUN. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based gepolymer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed* [online]. 2009, **24**(5), 819-825 [cit. 2019-03-05]. DOI: 10.1007/s11595-009-5819-5. ISSN 1000-2413. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11595-009-5819-5>
- [46] WANG, Yaguang, Fenglan HAN a Jingqiu MU. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **160**, 818-827 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.006. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817324017>
- [47] DEJA, Jan. Immobilization of Cr⁶, Cd², Zn² and Pb² in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research* [online]. 2002, **32**(12), 1971-1979 [cit. 2019-01-20]. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009043>
- [48] QIAN, Guangren, Darren DELAI SUN a Joo HWA TAY. Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(8), 1251-1256 [cit. 2019-01-16]. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00045-0. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603000450>
- [49] ALONSO, M.M., A. PASKO, C. GASCÓ, J.A. SUAREZ, O. KOVALCHUK, P. KRIVENKO a F. PUERTAS. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **159**, 745-754 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.119. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817323383>
- [50] ZHANG, Mingtao, Changhui YANG, Min ZHAO, Kai YANG, Rui SHEN a Yujia ZHENG. Immobilization potential of Cr(VI) in sodium hydroxide activated slag pastes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2017, **321**, 281-289 [cit. 2019-01-19]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.019. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389416308226>
- [51] SHI, Caijun a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **137**(3), 1656-1663 [cit. 2019-02-28]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.008. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406004523>

- [52] GUANGREN, Qian, Li YUXIANG, Yi FACHENG a Shi RONGMING. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Elsevier B.V, 2002, **92**(3), 289-300 [cit. 2019-02-28]. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00022-5. ISSN 0304-3894.
- [53] VANDEVENNE, Niels, Remus Ion IACOBESCU, Robert CARLEER, Pieter SAMYN, Jan D'HAEN, Yiannis PONTIKES, Sonja SCHREURS a Wouter SCHROEYERS. Alkali-activated materials for radionuclide immobilisation and the effect of precursor composition on Cs/Sr retention. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2018, **510**, 575-584 [cit. 2019-03-16]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.08.045. ISSN 00223115. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311518306032>
- [54] VANDEVENNE, Niels, Remus Ion IACOBESCU, Yiannis PONTIKES, Robert CARLEER, Elsy THIJSEN, Katrijn GIJBELS, Sonja SCHREURS a Wouter SCHROEYERS. Incorporating Cs and Sr into blast furnace slag inorganic polymers and their effect on matrix properties. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2018, 503, 1-12 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.02.023. ISSN 00223115. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311517315970>
- [55] Phosphogypsum. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-03-08]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphogypsum>
- [56] RASHAD, Alaa m. Phosphogypsum as a construction material. *Journal of Cleaner Production* [online]. Elsevier, 2017, **166**, 732-743 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049. ISSN 0959-6526.
- [57] GIJBELS, Katrijn, Remus ION IACOBESCU, Yiannis PONTIKES, Niels VANDEVENNE, Sonja SCHREURS a Wouter SCHROEYERS. Radon immobilization potential of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **184**, 68-75 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.162. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818315599>
- [58] PONZONI, Chiara, Isabella LANCELLOTTI, Luisa BARBIERI, et al. Chromium liquid waste inertization in an inorganic alkali activated matrix: Leaching and NMR multinuclear approach. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2015, **286**, 474-483 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.054. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389414010383>
- [59] Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy
- [60] X-Ray Diffraction. *Particle Analytical* [online]. [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
- [61] Scanning Electron Microscopy. *Nanoscience Instruments* [online]. c2017 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>

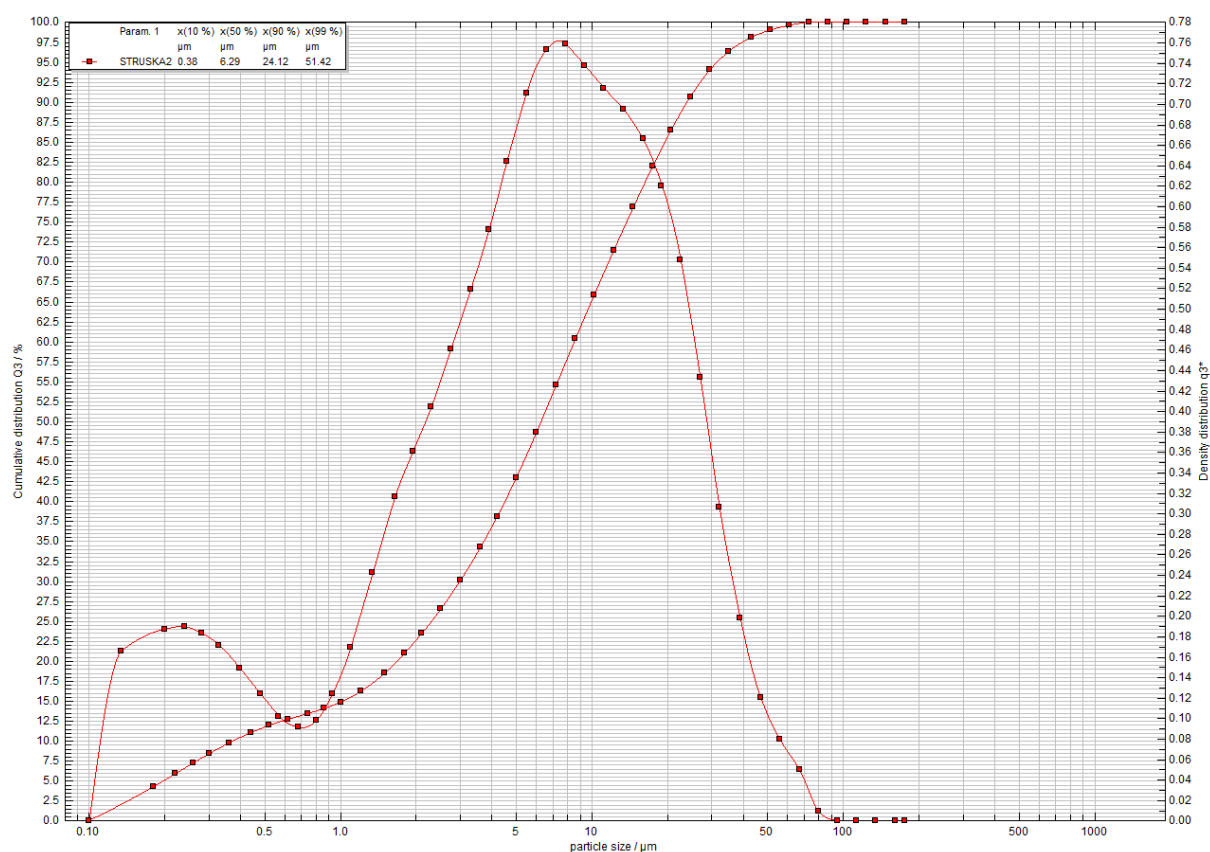
- [62] Fourier-transform infrared spectroscopy. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy
- [63] X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy
- [64] SUN, G.k., J. francis YOUNG a R. james KIRKPATRICK. The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2006, **36**(1), 18-29 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.03.002. ISSN 0008-8846.
- [65] GIERGICZNY, Zbigniew a Anna KRÓL. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **160**(2-3), 247-255 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.007. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408003543>
- [66] RICHARDSON, I.G. a S. LI. Composition and structure of an 18-year-old 5M KOH-activated ground granulated blast-furnace slag paste. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **168**, 404-411 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.034. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818302587>
- [67] ABDALQADER, Ahmed F., Fei JIN a Abir AL-TABBAA. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **113**, 66-75 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.12.010. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615018296>
- [68] GARCÍA LODEIRO, I., D.E. MACPHEE, A. PALOMO a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research* [online]. 2009, **39**(3), 147-153 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.003. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609000039>
- [69] OFER-ROZOVSKY, E., M. Arbel HADDAD, G. BAR-NES, E.J.C. BOROJOVICH, A. BINYAMINI, A. NIKOLSKI a A. KATZ. Cesium immobilization in nitrate-bearing metakaolin-based geopolymers. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2019, **514**, 247-254 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.11.003. ISSN 00223115. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311518307682>
- [70] PHAIR, J.w. a J.s.j. VAN DEVENTER. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* [online]. Elsevier, 2001, **14**(3), 289-304 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1016/S0892-6875(01)00002-4. ISSN 0892-6875
- [71] RAKHIMOVA, Nailia R., Ravil Z. RAKHIMOV, Yury N. OSIN, Natalia I. NAUMKINA, Alfiya M. GUBAIDULLINA, Grigory I. YAKOVLEV a Arina V. SHAYBADULLINA. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and

slag–metakaolin cements. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2015, **457**, 186-195 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.11.068. ISSN 00223115. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311514008708>

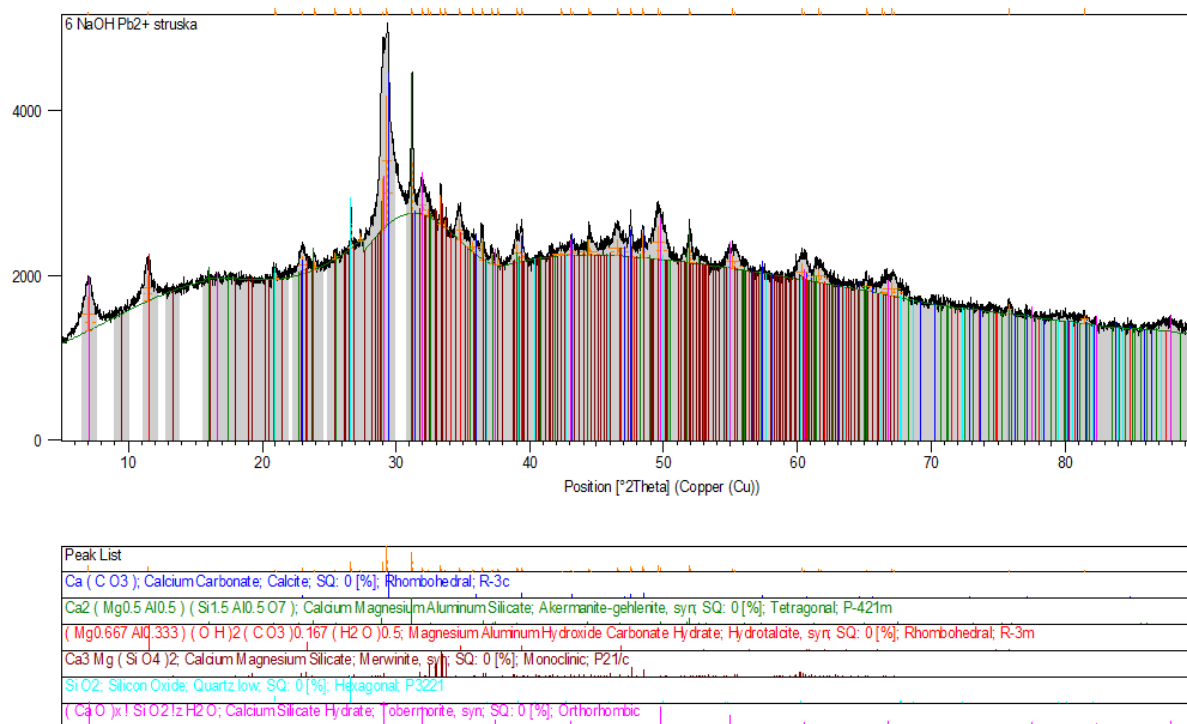
7 SEZNAM SKRATEK A SYMBOLŮ

AAM	alkalicky aktivované materiály
AAS	alkalicky aktivovaná struska
ATR	zeslabený úplná odraz
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ICP-OES	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
NMR	nukleární magnetická rezonance
PC	portlandský cement
PET	polyethylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová spektroskopie
TCLP	toxicity characteristic leaching procedure
XPS	fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza

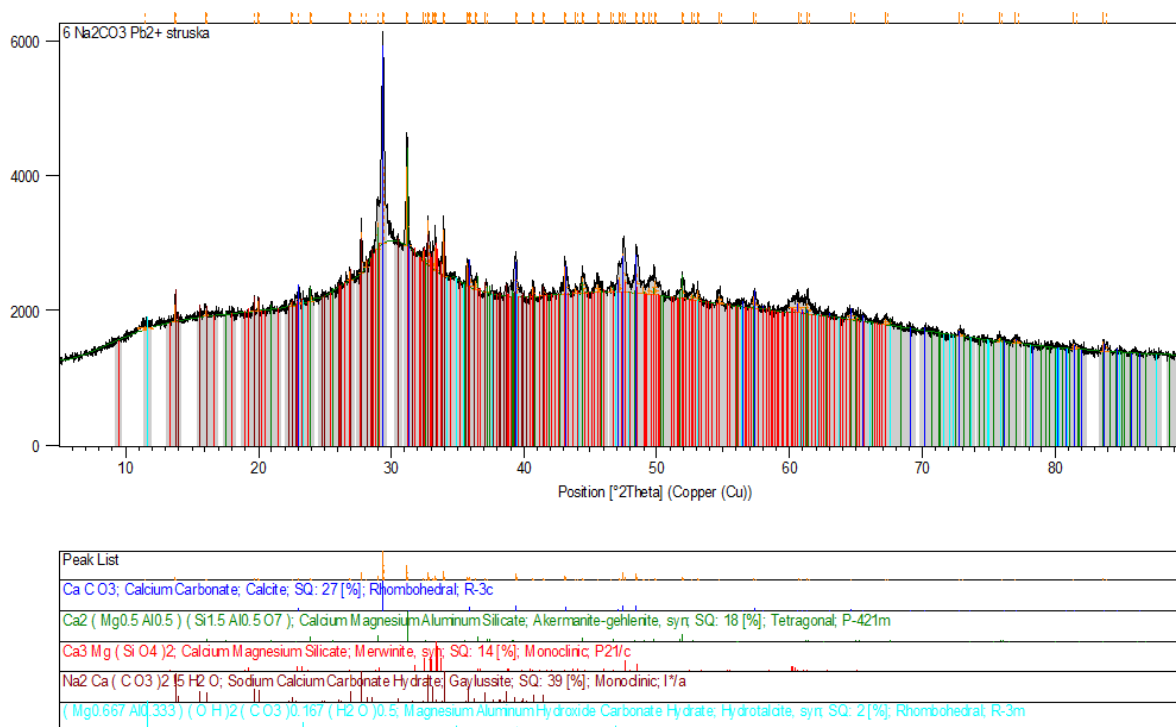
8 PŘÍLOHY



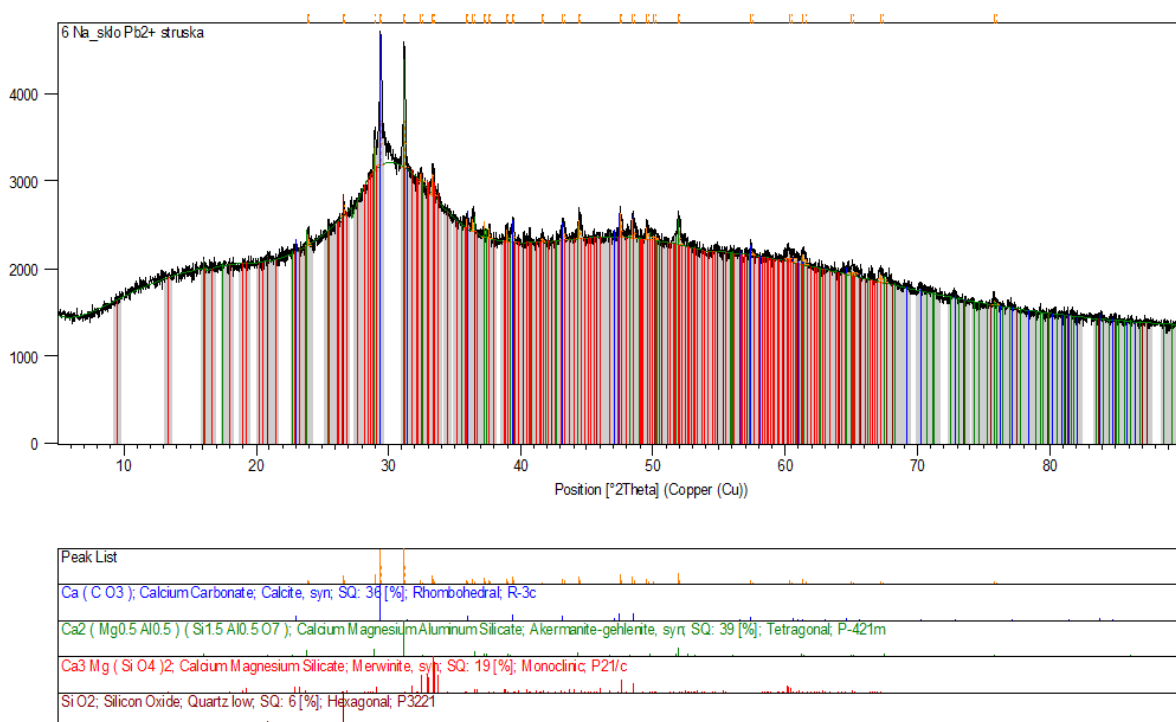
Obr. 48: Velikost částic vysokopecní strusky Štramberk



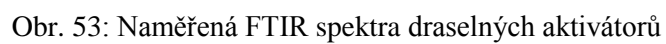
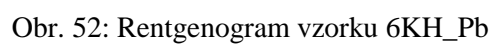
Obr. 49: Rentgenogram vzorku 6NH_Pb

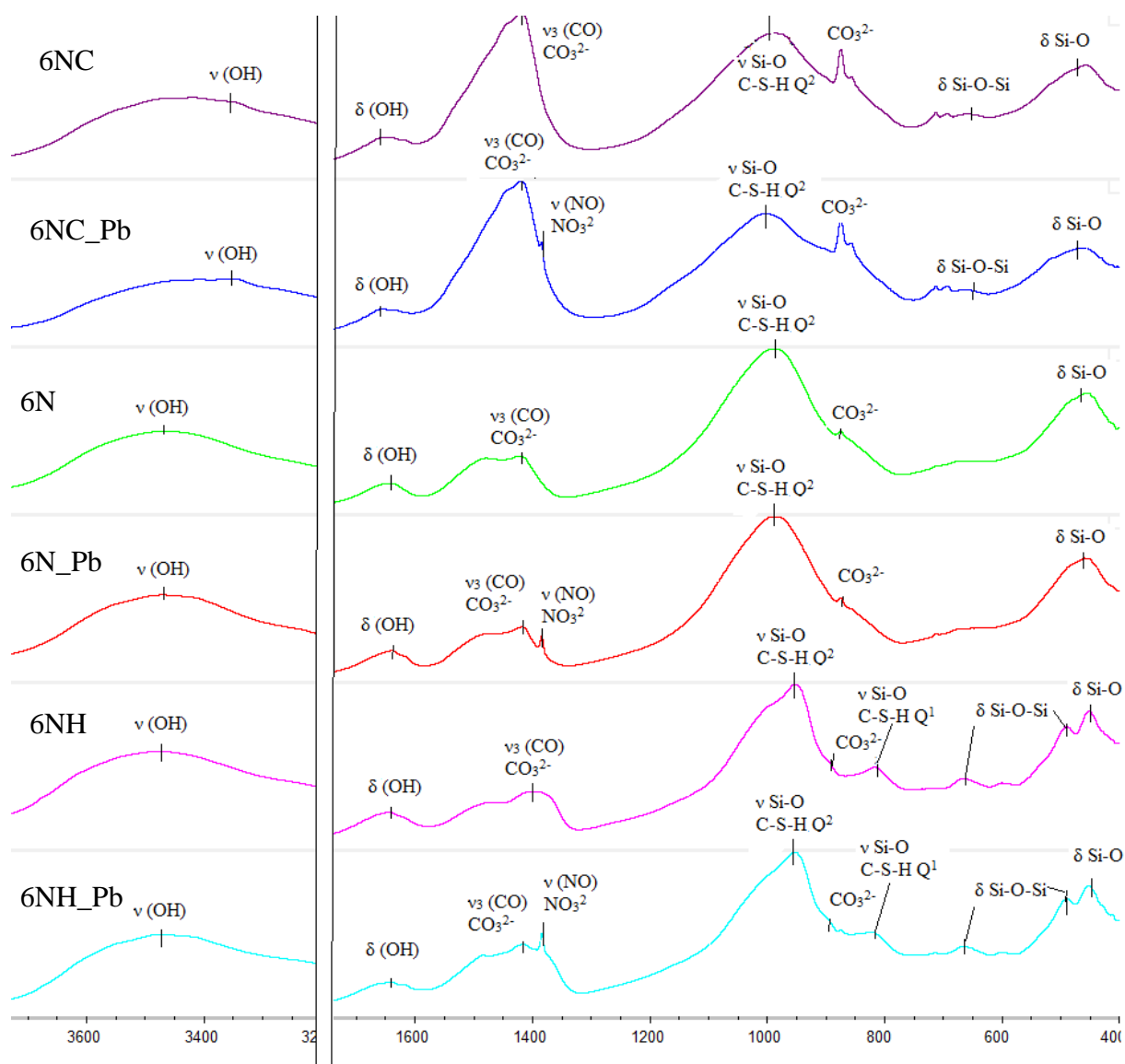


Obr. 50: Rentgenogram vzorku 6NC_Pb

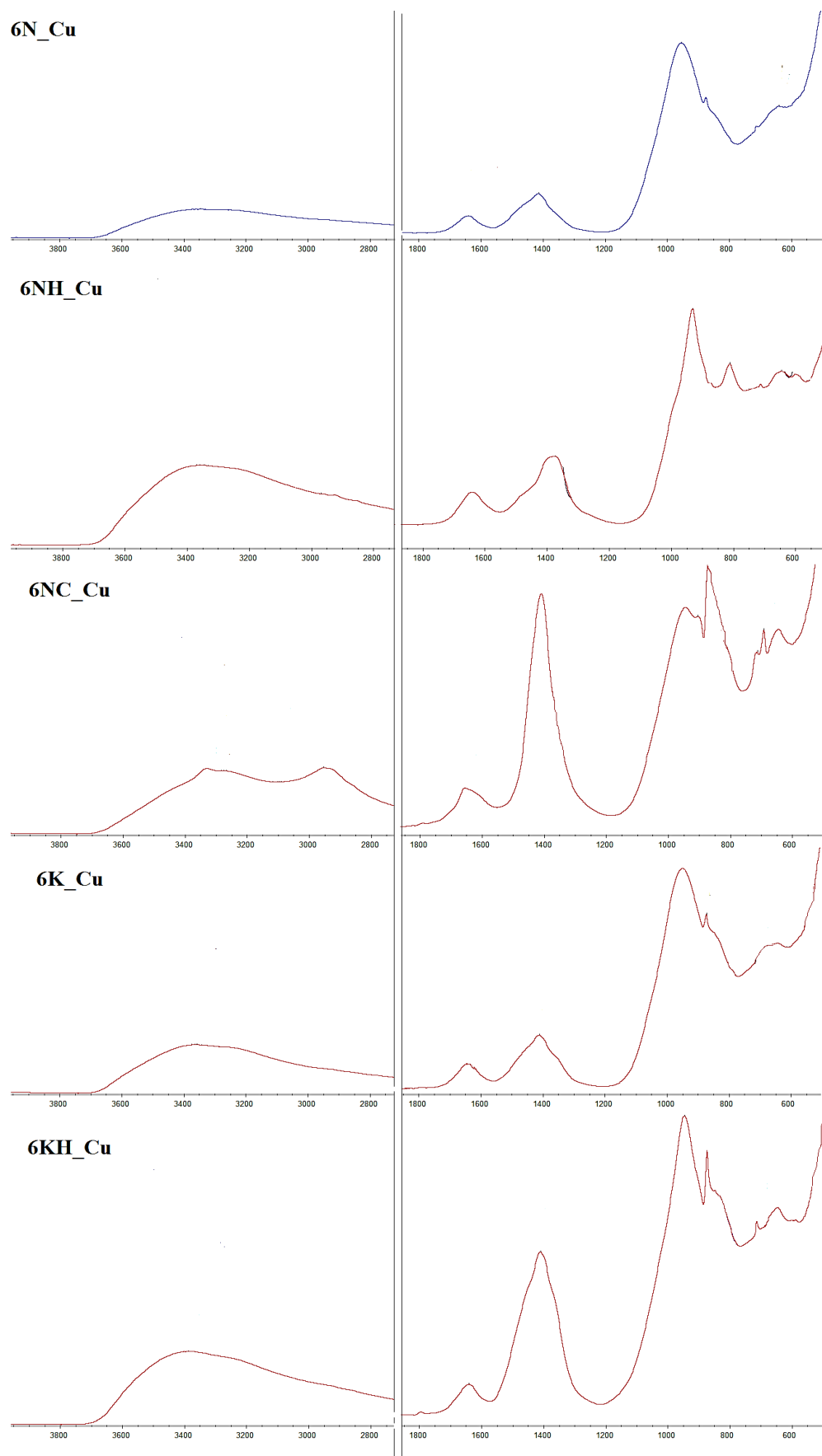


Obr. 51: Rentgenogram vzorku 6N_Pb





Obr. 54: Naměřené FTIR spektra sodných aktivátorů



Obr. 55: Naměřená FTIR spektra vybraných vzorků s přidavkem mědi